



PROYECTO FIN DE CARRERA

“INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS DE ENVEJECIMIENTO ISOTERMO EN LAS PROPIEDADES DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA EN ALEACIONES METAMAGNÉTICAS Ni-Mn- In-Co”

Departamento de Física

Alumno: Sergio García San Martín

**Tutores: Vicente Sánchez-Alarcos Gómez
Iñaki Pérez de Landazábal**

Pamplona, 5 de Junio de 2014

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| 1.INTRODUCCIÓN | 4 |
| 1.1 Aleaciones con memoria de forma | 4 |
| 1.2 Transformación martensítica | 4 |
| 1.3 Propiedades singulares de las aleaciones con memoria de forma..... | 9 |
| 1.3.1 Efecto memoria de forma | 9 |
| 1.3.2 Superelasticidad | 10 |
| 1.3.3 Efecto memoria de forma magnética | 11 |
| 1.4 Sistema Ni-Mn-In-Co | 14 |
| 1.5 Objetivos | 18 |
| 2.TÉCNICAS EXPERIMENTALES..... | 19 |
| 2.1 Horno vertical | 19 |
| 2.2 Horno de sales | 21 |
| 2.3 Preparación de muestras | 22 |
| 2.3.1 Elementos cortantes..... | 23 |
| 2.3.2 Microbalanza de precisión | 23 |
| 2.3.3 Microlijado para el estudio óptico..... | 24 |
| 2.3.4 Encapsulamiento | 25 |
| 2.4 Sistemas de análisis y caracterización | 25 |
| 2.4.1 Microscopio óptico Olympus | 26 |
| 2.4.2 Microscopio electrónico de barrido..... | 26 |
| 2.4.3 Calorímetro diferencial de barrido DSC | 27 |
| 3. ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN | 31 |
| 3.1 Análisis microscopio electrónico de barrido | 31 |
| 3.1.1 Análisis microestructural | 31 |
| 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES | 34 |
| 4.1 Introducción | 34 |
| 4.2 Tratamientos de envejecimiento isoterma..... | 35 |
| 4.2.1 Muestra templada desde 1073K..... | 36 |
| a) Envejecimiento isoterma a 553K..... | 36 |
| b) Comparativa isoterma a 523K, 553K y 573K | 43 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2.1 Muestra templada desde 773K | 48 |
| a) Tratamiento isoterma a 563K..... | 48 |
| b) Comparativa isotermas a 543K, 563K y 573K | 55 |
| 4.3 Estudio de las cinéticas de ordenamiento atómico | 60 |
| i) Ecuación de Arrhenius..... | 59 |
| ii) Ecuación de Kissinger..... | 62 |
| iii) Ecuación de Johnson-Mel-Avrami..... | 65 |
| 5. CONCLUSIONES..... | 71 |
| 6. BIBLIOGRAFÍA..... | 73 |

1. INTRODUCCIÓN

En este proyecto se ha estudiado la influencia de los tratamientos térmicos en las propiedades de la transformación martensítica en aleaciones metamagnéticas Ni-Mn-In-Co. Se ha estudiado cómo evoluciona la transformación martensítica durante tratamientos isotermos de envejecimiento post-templado para poder determinar las energías de activación de dichos procesos y estudiar la estabilidad térmica de la transformación.

1.1 Aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma, en inglés *shape memory alloys* (SMA), pertenecen a los llamados materiales inteligentes. Este término se suele usar para hacer referencia a un tipo de materiales capaces de responder a cambios del entorno mediante variaciones reversibles y controladas de alguna de sus propiedades físicas.

Estos materiales, que estudiaremos en este proyecto, sufren cambios controlados y reversibles, es decir, vuelven a su forma inicial. Se hace a través de campos magnéticos, campos eléctricos o variaciones de temperatura. Nuestro proyecto se centrará principalmente en estas últimas.

Dependiendo del estímulo podemos distinguir entre memoria de forma térmica (Efecto de memoria de forma) y memoria de forma elástica (superelasticidad). Ambos efectos se producen debido a una transformación de fase estructural conocida como **transformación martensítica termoelástica**.

Las primeras investigaciones sobre los materiales con memoria de forma fueron realizados en 1932 por A. Ölander [1], en aleaciones binarias Au-Cd y Cu-Zn, abriendo la puerta a un gran número de estudios, teóricos y experimentales sobre los fundamentos de la transformación martensítica.[4,5] En 1963 se descubrió el efecto de memoria de forma en el sistema binario Ti-Ni [3], sistema que demostró poseer excelentes propiedades, y a partir de entonces ha sido utilizado para desarrollar múltiples aplicaciones bajo el nombre comercial de Nitinol. Algunas de estas aplicaciones son médicas, industriales o aeronáuticas por ejemplo. A pesar de los numerosos estudios desarrollados en otros sistemas metálicos hasta hoy en día no se ha encontrado una aleación que mejore dichas propiedades, siendo la del Nitinol la más comercializada.

1.2 Transformación martensítica

Tal y como se ha comentado, el mecanismo subyacente en el cambio de forma de las aleaciones con memoria de forma es la transformación martensítica [2]. A continuación se describen brevemente las principales características de esta transformación estructural.

Perspectiva microscópica

Las transformaciones de estado de los sólidos pueden ser de dos tipos: de difusión y de desplazamiento. Las transformaciones de estado por difusión [10,15] son aquellas que sólo podemos formar una nueva fase a partir de movimientos aleatorios de átomos a distancias relativamente grandes. Este tipo de transformaciones depende del tiempo y de la temperatura debido a que depende de una migración atómica, hay cambio en la composición química. En las transformaciones por desplazamiento no se produce un rango de movimientos tan amplio y los átomos se reordenan hasta alcanzar una nueva estructura cristalina más estable, y en este caso no cambia la naturaleza química de la matriz. [11] Como no es necesaria una migración atómica, las transformaciones por desplazamiento son generalmente independientes del tiempo y el movimiento de la interfase entre las dos fases es muy rápido. [12] Son también conocidas como transformaciones atérmicas, debido a que la cantidad de nueva fase creada depende sólo de la temperatura y no de la cantidad de tiempo a esa temperatura. Generalmente las transformaciones martensíticas son de éste segundo tipo.

Cuando hablamos de transformación martensítica, hablamos de una transformación sólido-sólido de primer orden y displaciva [3], esto es el desplazamiento de los átomos es coordinado y en distancias menores a las interatómicas. [6] En este tipo de transformación no hay cambios de posición entre átomos, es decir, es una transformación sin difusión, y se trata de un movimiento conjunto de todos los átomos. Por lo tanto, esta nueva fase [7] mantendrá la composición y el orden atómico de la fase inicial, debido a que la posición relativa de los átomos se mantiene durante la transformación. [8,9] La transformación se produce entre una fase de alta temperatura, también llamada austenita, y una fase de baja temperatura, o martensita. Los términos de austenita y martensita se referían originalmente sólo a fase de aceros. El término se ha extendido refiriéndose al tipo de transformación y no solo al material.

Dado que es una transformación de primer orden, se produce un cambio de entalpía y por ello habrá una liberación de calor, histéresis térmica y coexistencia de las fases de alta y baja temperatura en el intervalo de temperaturas en el que se produce la transformación. La austenita tiene mayor simetría cristalográfica que la martensita, por lo que cuando se induce la transformación martensítica un dominio cristalográfico de austenita da lugar a varios dominios de martensita denominados variantes. Durante la transformación aparecen placas de martensita que tienen diferentes orientaciones respecto a la fase austenita. Son conocidas como variantes o dominios. A partir de una estructura totalmente austenítica y mediante pequeños desplazamientos de las capas de átomos podemos llegar a obtener una estructura totalmente martensítica.

Desde un punto de vista cristalográfico, la transformación de austenita a martensita se puede separar en dos partes: deformación de la red cristalina y cizalladura invariante de la red. Aunque cristalográficamente este proceso es mas complicado, podemos hacer una aproximación cualitativa en dos dimensiones mas simple: la primera parte, deformación de la red cristalina, consiste en todos los movimientos necesarios para formar la nueva estructura a partir de la anterior[13]. En el paso de austenita a martensita , a medida que la interfase avanza cada capa de átomos se desplaza tan solo una pequeña distancia. El resultado de estos pequeños desplazamientos coordinados es la nueva estructura martensítica. En la figura 1.1 se muestra esquemáticamente la transformación de austenita a martensita.

La segunda parte de la transformación martensítica, cizalladura invariante de la red, es un paso de acomodación, es decir, la estructura martensítica producida por el paso

anterior es de diferente forma, y normalmente volumen, que la austenita circundante. En los aceros, la martensita implica un cambio de forma y de volumen, mientras que en aleaciones con memoria de forma, como puede ser una aleación Ni-Ti, sólo se produce cambio de forma.

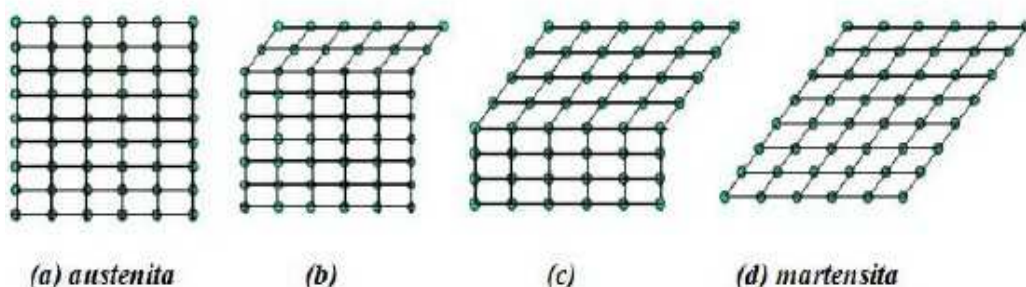


Figura 1.1: se muestra esquemáticamente en dos dimensiones, la transformación de austenita a martensita. (a) es completamente austenita. (d) completamente martensita. En (c) a medida que la interfase avanza, cada capa de átomos se desplaza una pequeña distancia.

Para acomodarse a una nueva estructura, debemos alterar la forma de la nueva fase y la austenita circundante. Para que esto ocurra, hay dos mecanismos generales: por deslizamiento o por maclado. [14] En los dos casos, cada celda individual o paralelogramo tiene la nueva estructura martensítica pero la forma en conjunto es la de la austenita original. El deslizamiento es un proceso permanente y es un mecanismo común en la mayoría de martensitas. El maclado es incapaz de acomodar cambios de volumen, algo que debería ser necesario, pero puede acomodar cambios de formas en un modo reversible. Para que la memoria de forma ocurra de un modo significativo, la acomodación debe ser completamente reversible, es decir, debe predominar el maclado como proceso de acomodación.

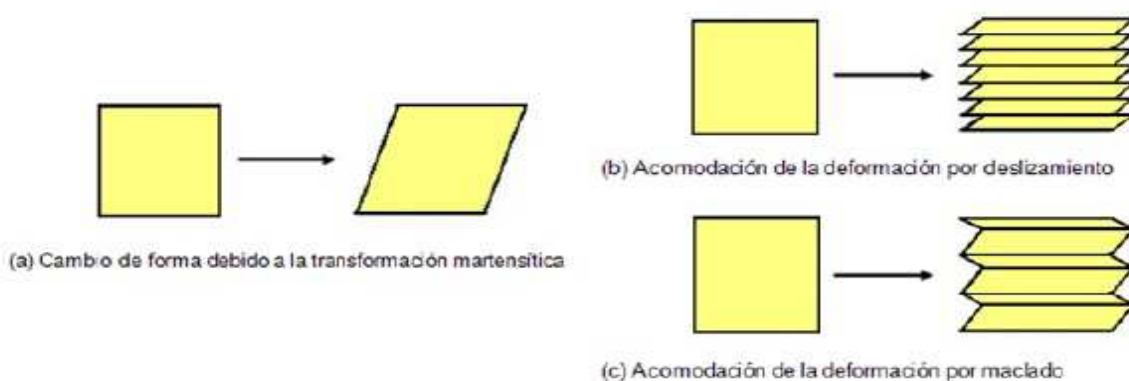


Figura 1.2: representación de los dos mecanismos de acomodación.

El proceso de maclado para la acomodación juega un importante papel en el efecto memoria de forma. Como puede verse en la Figura 1.2 la frontera del maclado es un *plano espejador*: cuando nos situamos en la frontera, la visión en una dirección es espejador con respecto a la otra. Los átomos situados en esa frontera, ven el mismo número y tipo de enlaces en ambas direcciones. Algunas propiedades de estas fronteras son que tienen una energía muy baja y son bastante móviles. [8,9,16]

En un modelo bidimensional solo se requieren dos direcciones de cizalladura para restaurar la forma completa original de la matriz. En tres dimensiones la situación puede ser mas complicada: las martensitas de la aleación con memoria de forma Cu-Zn-Al por ejemplo, necesita cuatro variantes martensíticas para una acomodación completa, y las martensitas de la SMA Ni-Ti requieren tres. Por lo tanto, la transformación martensítica se efectúa mediante un proceso de cizalladura que forma placas monocristalinos coherentes con la fase originarias.

Aunque existe un desplazamiento de la red original a lo largo de las placas de martensita, éste se produce sin discontinuidad en la intercara que separa las dos estructuras. Es decir, la superficie de separación entre la martensita y la fase de partida es coherente, siendo el plano de acomodo, un cambio invariante, es decir, con distorsión y rotación nula, no produciéndose ni pérdida de coherencia ni distorsión elástica. Se trata de una transformación homogénea en donde las líneas rectas siguen siendo rectas y los planos siguen siendo planos. Por tanto, podemos describir la transformación como una cizalladura homogénea paralela al plano de acomodo existiendo varias posibilidades de orientación de la martensita debidas a las diferentes orientaciones de los planos de acomodo de las direcciones de cizalladura.

El proceso de maclado para la acomodación juega un papel importante en el efecto memoria de forma. La frontera del maclado es un plano especular, es decir, cuando nos situamos en la frontera, la visión en una dirección es especular con respecto a la otra. Los átomos que están situados en esa frontera, ven el mismo número y tipo de enlaces en ambas direcciones. Estas fronteras tienen una energía muy baja y son bastante móviles. Es por esto que la relativa estabilidad de la fase martensítica no se ve fuertemente afectada por el número o la localización de dichas fronteras.[5,7]

La acomodación por deslizamiento requiere que los enlaces atómicos se rompan, mientras que en la de maclado permanecen intactos. Al aplicar una tensión en la estructura, podremos ver que las fronteras de maclado se moverán fácilmente, produciendo una forma que se acomoda mejor a la tensión aplicada. El resultado de mover una frontera de maclado, es convertir una orientación o variante en otra. Esta variante será elegida como la más favorablemente orientada a la tensión aplicada. En el caso ideal, una sola variante de martensita puede producirse tensionando una cantidad suficiente. Este proceso que consiste en la condensación de muchas variantes de maclado en una única variante favorable se llama demaclado. Hasta ahora hemos considerado sólo el maclado dentro de láminas individuales de martensitas, pero el análisis cristalográfico también ha mostrado que las fronteras entre láminas de martensitas también se comportan como fronteras de maclado, por ejemplo, las láminas individuales de martensitas por sí mismas son maclas respecto a las láminas adjuntas. Es por esto que el término frontera de maclado, se suele referir generalmente a las fronteras entre láminas de martensitas tanto como las fronteras dentro de las láminas.

En una aleación podemos distinguir varios tipos de átomos. Por lo tanto, debemos considerar cómo se distribuyen esos átomos en los espacios de la red cristalina. En el caso del acero, los átomos están desordenados, es decir, los diferentes elementos se distribuyen aleatoriamente en los espacios de la red. En otras aleaciones los átomos están ordenados, los átomos están en sitios muy específicos. Durante la transformación martensítica, la martensita adquiere la misma ordenación que la austenita. Esto es conocido como ordenación heredada.

Perspectiva macroscópica

Mirándolo desde un punto de vista macroscópico se puede observar que prácticamente todas las propiedades físicas de la austenita y martensita son diferentes. Es por esto que a medida que atravesamos el punto de transformación mediante una variación de temperaturas, aparecen una gran variedad de cambios en las propiedades significativas. Las temperaturas M_s (Martensite start), M_f (Martensite finish), A_s (Austenite start) y A_f (Austenite finish), se refieren a las temperaturas a las cuales la transformación martensítica comienza y acaba, y la temperatura a la cual la transformación austenítica empieza y termina.

Por lo tanto, no existe una temperatura determinada, sino un rango de temperaturas en el que se produce la transformación, conocidas como Temperaturas características o Temperaturas de transformación. Estas temperaturas son fundamentales en la caracterización de las aleaciones. En el proceso de enfriamiento, la primera de esas temperaturas es la Temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s), a partir de la cual se empieza a formar martensita por temperatura. Esta transformación termina a medida que decrece la temperatura a una temperatura cercana a M_f o Temperatura final de la transformación martensítica. La temperatura de inicio de la transformación austenítica y la final de austenita (A_s y A_f respectivamente) aparecen en el proceso de calentamiento. En este proceso, cuando se alcanza la temperatura A_s , se empieza a formar una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, rígida y dura que se termina de formar cuando se acerca a la temperatura A_f . Cuando el elemento se calienta a mas temperatura que A_f , la deformación se recupera completamente obteniendo el efecto memoria de forma. Los procesos de transformación de austenita a martensita y viceversa, siguen diferentes caminos como consecuencia de la histéresis de la transformación. Esta histéresis la podemos asociar al rozamiento debido al movimiento de las fronteras relativas de maclado de la martensita. Se suele caracterizar por el ancho de histéresis o diferencia entre el pico de martensita y el pico de austenita.

El pico de austenita (A_p) y de martensita (M_p) se define como aquella temperatura donde el 50% del material ya ha transformado. La magnitud de la histéresis depende de la aleación. Normalmente suelen ser rangos de 20-40 °C en materiales con memoria de forma.

Muchas propiedades de las aleaciones con memoria de forma varían con la transformación martensítica, un ejemplo es el límite elástico. El límite elástico de la martensita es mucho mas bajo que el de la austenita, que debe formarse por generación de dislocaciones y movimiento, mientras que la estructura martensítica puede deformarse moviendo fronteras de maclado, que son bastante móviles.

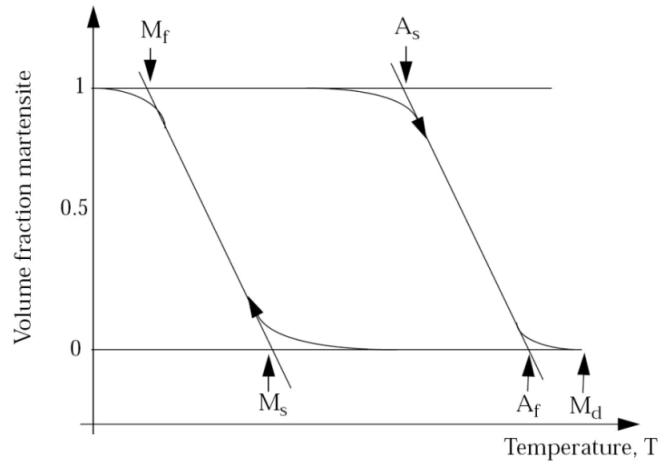


Figura1.3: ciclo calentamiento-enfriamiento en la transformación martensítica

En la imagen 1.3 podemos observar el ciclo de calentamiento-enfriamiento en la transformación martensítica. Podemos ver los intervalos de transformación y la histéresis de la misma. Cuando la temperatura es mayor que A_f , la fase es austenítica aunque podríamos inducir la martensita mediante la aplicación de tensión. La temperatura M_d es la temperatura por encima de la cual la austenita no puede transformarse en martensita por tensión, teniendo que producirse la deformación plástica de la austenita antes que la inducción de la transformación.

1.3 Propiedades singulares de las aleaciones con memoria de forma

1.3.1 Efecto memoria de forma

La martensita es generalmente una fase menos simétrica que la austenita. Debido a esto existen diversas maneras por las cuales la martensita puede formarse a partir de la austenita, sin embargo, sólo por un camino volverá a la estructura austenítica. En un caso bidimensional, se pueden aplicar dos direcciones cortantes a los cuadrados que producirán dos variantes romboédricas diferentes, pero como no hay dos posibles variantes de austenita, ambas formas romboédricas deberían volver a la misma estructura geométrica cuadrada. Este concepto geométrico es la base del Efecto memoria de forma y se resume en la figura 1.4.

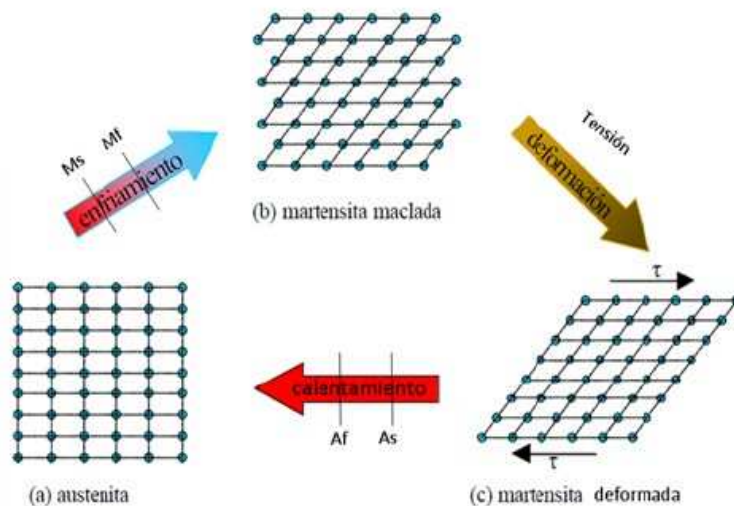


Figura 1.4: se describe microscópicamente el proceso de memoria de forma: la austenita (a) es enfriada para formar martensita maclada (b) sin sufrir cambio en la forma. Posteriormente se deforma moviendo las fronteras de maclado (c). Calentando tanto el estado (b) como (c), se volverá a la estructura y forma original austenítica.

Enfriando desde austenita, se forman las variantes de martensita autoacomodadas. Las fronteras de maclado migran durante la transformación, dando lugar a una distribución preferente de las variantes de martensita (o en algún caso extremo, una sola variante). Solo hay una posible estructura reversible, y con la reversión a austenita debe volver la forma original. Es por esto que la acomodación de forma debida a los movimientos de la frontera de maclado puede realizarse solamente por una estructura martensítica menos simétrica y, cuando la austenita, de estructura mas simétrica, reaparece, la deformación por maclado debe también desaparecer.

El efecto memoria de forma ocurre una sola vez, y por eso se le suele llamar memoria de forma simple. Las deformaciones de recuperación son del orden del 7% en las aleaciones con memoria de forma, aunque algunas llegan al 10%.

1.3.2 Superelasticidad

La superelasticidad o efecto superelástico es la inducción de la transformación martensítica a temperaturas superiores a M_s mediante la aplicación de tensión mecánica. Al retirar la tensión, la aleación retransforma a austenita recuperando la forma inicial. [17].

Al aumentar la tensión, superando un valor determinado se produce la transformación martensítica, induciéndose las variantes que mejor acomodan la tensión aplicada, dando lugar a una deformación macroscópica. Si se retira el esfuerzo externo se produce la transformación inversa ya que la austenita es la fase mas estable a esas temperaturas. La deformación que se puede recuperar totalmente en las aleaciones con memoria de forma ronda el 10%. Sin embargo en materiales convencionales no supera el 1%. El límite de los esfuerzos aplicados desde el exterior es el límite elástico, si se sobrepasa se obtiene deformación plástica haciendo imposible una transformación termoelástica reversible.

En la figura 1.5 se representa de forma gráfica los diagramas Tensión-Deformación. Podemos comparar el efecto memoria de forma simple y el efecto de superelasticidad.

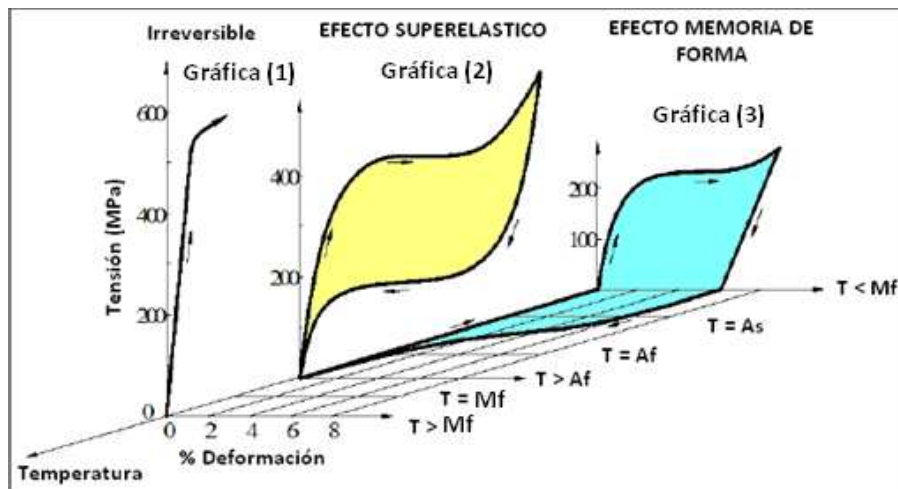


Figura 1.5: Diagrama tridimensional T, ϵ, σ para las gráficas (1) austenita sin llegar a transformarse, (2) efecto superelástico, (3) efecto memoria de forma.

1.3.3 Efecto memoria de forma magnética

Esta característica no se presenta en la totalidad de las aleaciones con memoria de forma, sino que es una propiedad exclusiva de las SMA que son además ferromagnéticas (FSMA).

El efecto memoria de forma puede describirse como la capacidad de un material para cambiar la forma debido a la aplicación de un estímulo externo. Según la naturaleza del estímulo externo al que responden encontramos las *Aleaciones con Memoria de Forma* (Shape Memory Alloys SMA) y *Aleaciones Ferromagnéticas con Memoria de Forma* (Ferromagnetic Shape Memory Alloys, FSMA).

En los materiales SMA esta memoria es térmica, por otro lado, las aleaciones de memoria activadas de forma magnética o ferromagnética (MSM o FSMA) producen los mismos efectos que las aleaciones SMA, pero aplicando sobre ellas un campo magnético. La aplicación de un campo magnético externo en la fase estructural de baja temperatura puede inducir una redistribución de dominios cristalinos, e incluso la transformación martensítica, provocando una gran deformación macroscópica. Este fenómeno magneto-mecánico, ha despertado en los últimos años un gran interés en este tipo de materiales ya que abren la puerta a un nuevo tipo de controladores-actuadores magnéticos (multifuncionales) capaces de trabajar a altas frecuencias y sin variación de la temperatura externa. Por otro lado, debido a las diferentes características magnéticas que presentan las fases de alta y baja temperatura, se puede obtener un gran *efecto magnetocalórico* (variación de la temperatura como consecuencia de la aplicación de un campo magnético externo).

El cambio de forma producido por la interacción entre el campo magnético y la microestructura martensítica, como resultado de la redistribución de variantes de

martensita al aplicar un campo magnético, se conoce como *deformación inducida por campo magnético* (Magnetic Field Induced Strain, MFIS). Y solo tendrá lugar a temperaturas inferiores a la de transformación martensítica (A_s) y a la de Curie (T_c) [22,23], temperatura por encima de la cual la agitación térmica destruye el ordenamiento magnético.

En materiales ferromagnéticos y para $T \ll T_c$, los momentos magnéticos de los átomos, a escala microscópica, están todos alineados. Pero a escala macroscópica, el momento magnético de la muestra puede ser muy inferior al momento de saturación ó incluso nulo. Es necesario aplicar un campo magnético exterior para provocar la imanación de la muestra y alcanzar la saturación. La explicación de este fenómeno se basa en que los materiales ferromagnéticos macroscópicos están compuestos de un gran número de pequeñas regiones o dominios magnéticos en cuyo interior la imanación local está saturada. Sin embargo la dirección de imanación en cada uno de estos dominios no tiene por qué ser la misma provocando una imanación macroscópica nula, tal y como se muestra en la Figura 1.6

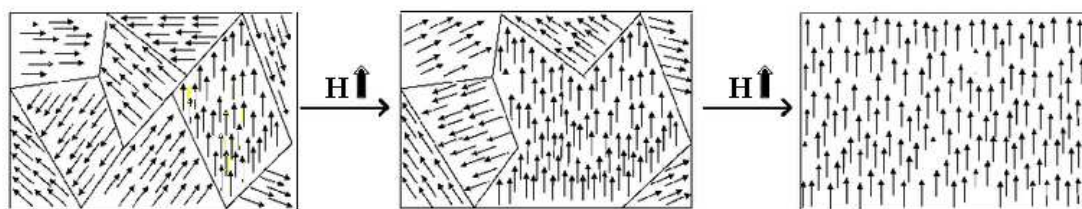


Figura 1.6: Esquema de los dominios magnéticos en un metal ferromagnético.

La redistribución de variantes bajo campo magnético tiene lugar, al igual que ocurre en las aleaciones con memoria de forma convencionales, mediante el crecimiento de aquellas variantes con orientación favorable al esfuerzo externo. Es decir, cuando se aplica un campo magnético externo, la imanación tiende a rotar desde unas determinadas direcciones cristalográficas denominadas ***direcciones de imanación fácil*** hacia la dirección del campo magnético externo. Los granos cuyas orientaciones están en la dirección de fácil imanación se saturarán a bajos campos, mientras que los orientados en las direcciones difíciles, deberán rotar su momento resultante en la dirección del campo, de manera que alcanzarán la saturación a campos mucho más altos. En la Figura 1.6 se observa la imanación de saturación, dentro del ciclo de histéresis magnético.

El parámetro de la ***imanación de saturación*** (M_{sat}) [23] es muy importante en este aspecto ya que si aumenta su valor, también aumentara la tendencia de cambio anteriormente expuesta, con lo que el material tiene un único dominio magnético con la misma dirección que el campo.

Para que se produzca el efecto MFIS, es de vital importancia la relación entre los dominios magnéticos y las variantes. Si la energía de ***anisotropía magnetocristalina*** (energía que hace que la imanación se oriente preferentemente a lo largo de ciertos ejes cristalográficos definidos llamados direcciones de fácil imanación) es elevada, las imanaciones están fuertemente fijadas a las orientaciones cristalográficas de cada variante. Por este motivo, si dicha energía de anisotropía es mayor que la energía de movimiento de las fronteras de cada variante, la aplicación de un campo magnético creará una presión en la frontera que provocara el crecimiento de las variantes

orientadas en la dirección del campo magnético externo. Donde la redistribución de los dominios magnéticos conlleva la conversión de los dominios cristalinos, por lo que se produce un movimiento de variantes que supone la deformación de la estructura atómica del material. En este caso, la deformación no desaparece al dejar de aplicar el campo magnético como ocurría en la superelasticidad al retirar la tensión mecánica, sino que persiste. En la Figura 1.7, se muestra un esquema gracias al cual se pueden entender mejor las diferencias entre el efecto memoria de forma simple, el efecto memoria de forma magnética y la superelasticidad.

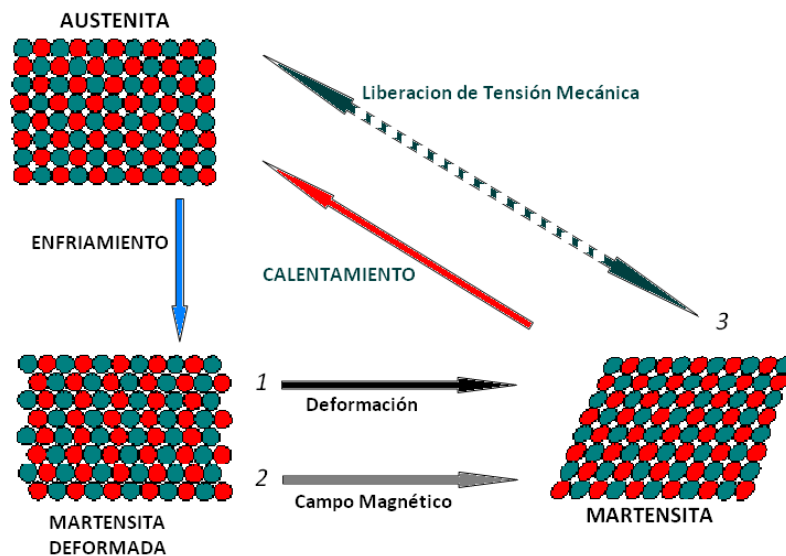


Figura 1.7: Ilustración esquemática de los mecanismos del efecto memoria de forma (1), el efecto memoria de forma magnética (2) y la superelasticidad (3).

En el año 1996 y con la aleación NiMnGa [21,32], se obtuvo por primera vez, una deformación inducida por campo magnético. Desde el descubrimiento de las FSMA se ha tratado de caracterizar y mejorar las propiedades de este tipo de aleaciones, estudiar el efecto MFIS y buscar aplicaciones prácticas a estos nuevos materiales. Hasta ahora las principales aleaciones ferromagnéticas que se han estudiado, caracterizado y optimizado han sido los sistemas ternarios compuestos por Ni-Mn-Ga y por Ni-Mn-In. Para ambas se ha establecido que la temperatura de la transformación martensítica, su entalpía y la imanación de saturación dependen en gran medida de la composición. A su vez se ha establecido que la temperatura de Curie se ve mucho menos afectada por la composición que los anteriores parámetros. Además de la composición, también se ha llegado a la conclusión de que estas aleaciones dependen en gran medida del tipo y del grado de orden atómico.

1.4 Sistema Ni-Mn-In-Co

En este proyecto vamos a estudiar los tratamientos térmicos isotermos en la transformación martensítica de una aleación metamagnética Ni-Mn-In-Co.

Las aleaciones de tipo Heusler (Ni-Mn-X) han sido estudiadas por las propiedades que presentan y posibilidades que tienen por presentar ferromagnetismo en fase martensita. Gracias a ello se puede inducir el efecto memoria de forma mediante la aplicación de un campo magnético. Las aleaciones Ni-Mn-In han sido muy estudiadas y se ha comprobado que la temperatura de la transformación martensítica y la temperatura de Curie dependen de la composición y del grado de orden [21,22]. Entre las aleaciones metamagnéticas recientemente se ha descubierto que las basadas en Ni-Mn-In-Co son las que presentan mayores desplazamientos de las temperaturas de la transformación martensítica, efecto magnetocalórico inverso y una magnetoresistencia gigante. Si se añade Co a la aleación Ni-Mn-In, aumentan tanto la temperatura de Curie como la imanación de saturación, teniendo como consecuencias una mejora del efecto magnetocalórico y una mayor deformación por campo magnético [23]. Es por ello que este proyecto se centra en el estudio de la influencia de los tratamientos de temple y envejecimiento en esta aleación cuaternaria. Hemos elegido ésta aleación ya que viendo estudios anteriores de Ni-Mn-In hemos podido observar que la temperatura de Curie no aumentaba. Al introducir el cobalto ésta temperatura aumentará conforme aumentemos el tiempo de calentamiento. Con esto conseguiremos una gran utilidad industrial. Como hemos comentado antes, la aleación Ni-Mn-In-Co es una aleación metamagnética, a diferencia de la aleación Ni-Mn-Ga por ejemplo. En el caso de la aleación compuesta por Ni-Mn-Ga, por ejemplo, los momentos magnéticos en la fase martensítica son mayores que los momentos en la fase austenítica. Esto conlleva que la transformación martensítica se da entre una fase de austenita ferromagnética y una fase de martensita ferromagnética, como se puede ver en la parte derecha de la Figura 1.8. Como consecuencia, en este tipo de aleaciones, al someter a la aleación a un campo magnético puede aumentar la temperatura de la transformación martensítica, lo cual las hace muy interesantes para el desarrollo de sensores.

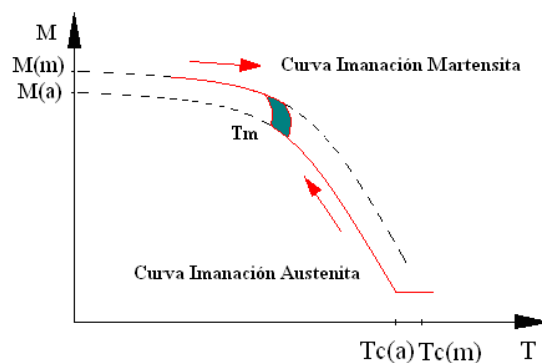


Figura 1.8: Gráfica explicativa del comportamiento del sistema Ni-Mn-Ga desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita ferromagnética.

Sin embargo, la aleación que se va a estudiar pertenece al sistema Ni-Mn-In, una aleación metamagnética. Estudios de las propiedades magnéticas y estructurales de estos sistemas han sido interpretados por algunos grupos de investigación. Se ha demostrado que, al contrario del sistema Ni-Mn-Ga, en estos sistemas de aleaciones, los momentos magnéticos en la fase martensítica son menores que los momentos en la fase austenítica. Esto conlleva que la transformación martensítica se puede dar entre una fase de austenita ferromagnética y una fase de martensita paramagnética, como se puede observar en la Figura 1.9. Como consecuencia, se produce el efecto contrario al

explicado en el párrafo anterior, y al someter la aleación a un campo magnético externo puede disminuir la temperatura de la transformación martensítica [19].

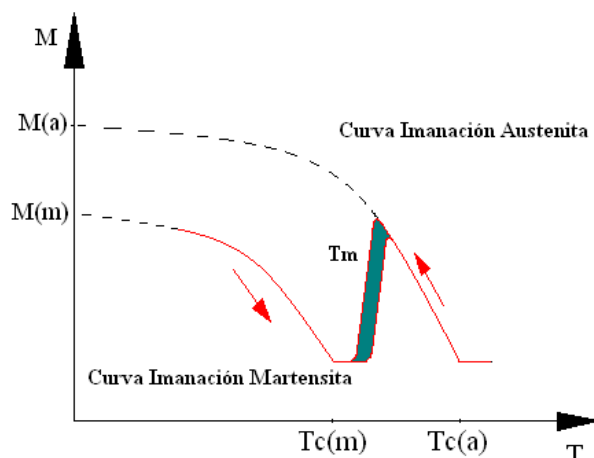


Figura 1.9: Gráfica explicativa del comportamiento del sistema Ni-Mn-In desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita paramagnética.

Influencia del orden atómico

Se ha demostrado que la variación de las temperaturas características y el magnetismo son dependientes tanto de la composición atómica como de los tratamientos térmicos aplicados en las aleaciones Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In. [24,27]

Por ello es importante distinguir entre los dos tipos de estructuras de orden propias de estas aleaciones que se muestran en la *figura 1.8*. Por simplicidad hemos recurrido a presentar la estructuras en Ni-Mn-In y, en relación a la adición de Co, decir que este se encontrará, en principio, en el lugar del Ni al que sustituye. Por un lado, en la *figura 1.8 (A)*, está representada la estructura $L2_1$, siendo esta una estructura de orden a segundos vecinos. Podemos observar que se trata de una estructura FCC. El Ni, de color negro, ocupa la posición central del cubo mientras que los átomos de Mn e In, representados en color verde y gris respectivamente, se alternan en los vértices de manera ordenada. Esta estructura se observa a bajas temperaturas. Por otro lado, a altas temperaturas tiene lugar la microestructura B2 de orden a primeros vecinos. En esta estructura, los átomos de Ni, representados en color negro, se encuentran en el centro de las celdas y los átomos de Mn e In, representados de color amarillo, ocupan las subredes de los vértices de forma aleatoria. Esta estructura B2, como se puede comprobar, se muestra más desordenada que la estructura $L2_1$.

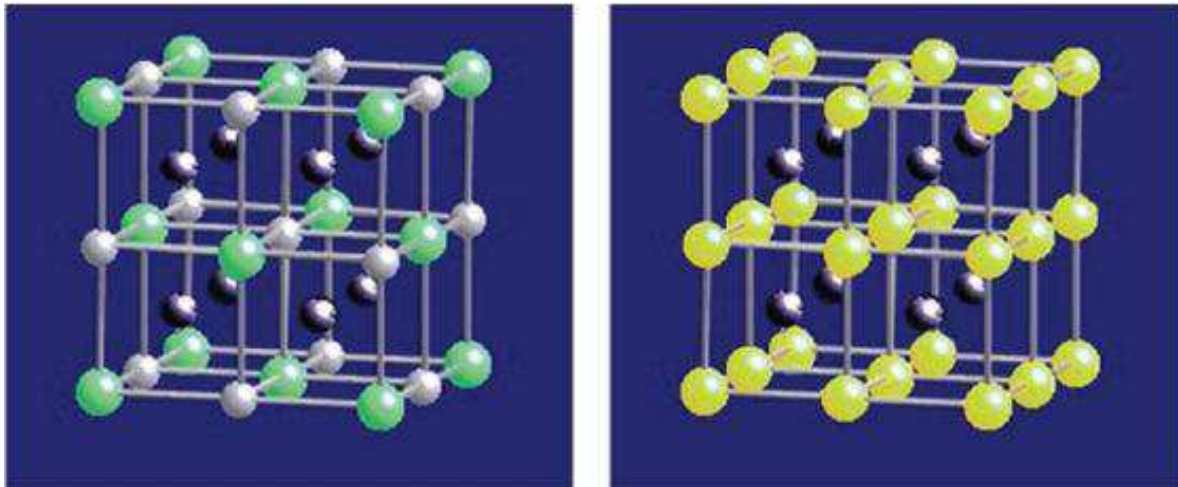


Figura 1.8: Representación de las estructuras $L2_1$ (A) y B2 (B.) de la fase austenítica del sistema NiMnIn.

El orden atómico puede ser modificado cambiando la composición de la aleación o bien según los diferentes tratamientos térmicos que sufra la aleación. Cuando hay un exceso de átomos de un componente, éstos no tienen por qué ocupar el lugar de los átomos del material que se encuentra por defecto. Por ejemplo, cuando hay un exceso de átomos de Mn se posicionan en el lugar del In. En cuanto a los tratamientos térmicos, si enfriamos muy rápidamente la muestra obtendremos un grado de orden menor que si la enfriamos lentamente. Del segundo modo la muestra presentara una estructura $L2_1$ mientras que del primer modo la aleación se encontrará en una estructura desordenada más próxima a B2.

Esta estructura B2 la encontramos a altas temperaturas, por encima de los 900 K. A estas temperaturas la aleación presenta microestructuralmente muchos defectos y, si se enfría bruscamente, conseguiríamos un cierto grado de orden debido a la presencia de dichos defectos. En cambio, si enfriamos bruscamente la muestra desde por debajo de los 900 K, la presencia de defectos disminuye y no se llegaría a conseguir el grado de orden del modo anterior. El proceso de ordenamiento atómico se puede producir de dos maneras; con un enfriamiento lento después de un temple o con un calentamiento después de templar la muestra y haber congelado una estructura desordenada próxima a B2. En la primera de ellas, al enfriar lentamente la aleación se consigue que los átomos de Mn e In se ordenen por si mismos en los vértices de los cubos mientras que el Ni permanece en el centro de la celda. Respecto a la segunda manera consiste en calentar la muestra por encima del pico exotérmico asociado al orden atómico. Estas aleaciones presentan alrededor de los 600 K un proceso de ordenamiento atómico representado por un pico exotérmico. Este proceso es irreversible, ya que, una vez alcanzado, la muestra permanece ordenada hasta que se vuelva a templar. A continuación, se representa de forma esquemática en la figura 1.9, la evolución del grado de orden hacia una estructura $L2_1$ en función de la temperatura alcanzada con el tratamiento de envejecimiento post-templado. En primer lugar, observando la figura se observa que el orden en una muestra recién templada es menor que el orden de una muestra enfriada lentamente. Siguiendo

con la descripción de la figura, se observa que el proceso de ordenamiento que tiene que experimentar una muestra recién templada que se encuentra inicialmente desordenada, se produce mediante el calentamiento de ésta hasta la temperatura alrededor de 600 K donde finalmente se ordena. Como hemos dicho anteriormente, podemos ver que alrededor de los 900 K se presenta la frontera entre los dos tipos de estructuras, B2 y L2₁ [28]. Estas temperaturas varían dependiendo de la aleación, por ejemplo, en la aleación Ni-Mn-Ga éstas aumentan. [32].

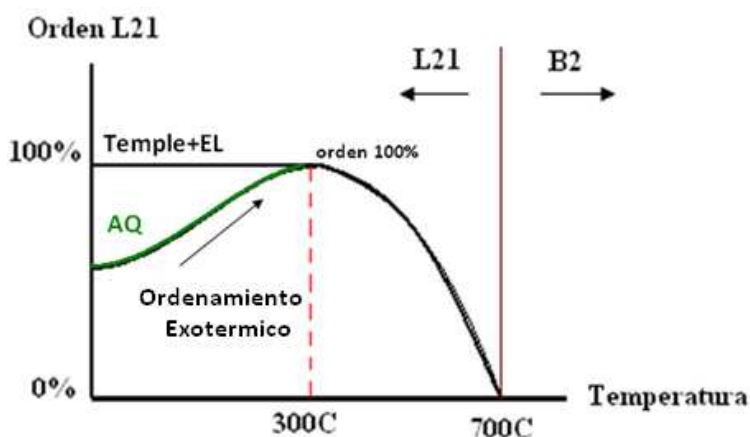


Figura 1.9: Representación del grado de orden L21 frente a la temperatura para una aleación Ni-Mn-In.

Cabe comentar que estudios basados en la variación del orden atómico mediante tratamientos térmicos han demostrado que influye en las propiedades estructurales y magnéticas. Por ejemplo, en el sistema estudiado NiMnIn, la temperatura de transformación martensítica (T_m) disminuye como consecuencia del incremento del grado de orden atómico de la estructura L2₁ [31], mientras que la temperatura de Curie aumenta [20,21]. Además, se ha relacionado el orden atómico de la estructura L2₁ con las posibles ubicaciones de los átomos de Mn en la red cristalina. De tal forma que, cuando los átomos de Mn se sitúan en su correspondiente subred aumenta el grado de orden atómico L2₁ incrementando el momento magnético al encontrarse en su correspondiente subred. En el caso contrario, cuando los átomos de Mn se encuentran en la subred del Indio, disminuye el orden atómico L2₁, y los átomos de Mn se acoplan antiferromagnéticamente disminuyendo el momento magnético y por tanto disminuyendo también la temperatura de Curie.

Se han realizado diversos estudios acerca de aleaciones ternarias (Ni-Mn-In, Ni-Mn-Ga) presentando propiedades similares, pero no se ha estudiado todavía la influencia de los tratamientos de temple en la aleación Ni-Mn-In-Co, por ello vamos a explicar primero las propiedades de la aleación Ni-Mn-In.

1.5 Objetivos

Este proyecto se va a centrar en el estudio de las aleaciones metamagnéticas Ni-Mn-In-Co y en particular en el efecto de los tratamientos térmicos isoterms en la transformación martensítica y en las temperaturas características de dicha transformación. Este estudio es novedoso ya que la influencia de dichos tratamientos isotérmicos en el orden atómico y en las propiedades de la transformación no se ha llevado a cabo hasta el momento en el sistema cuaternario Ni-Mn-In-Co.

En primer lugar se realizará la caracterización de muestras ya elaboradas y el análisis de sus propiedades.

Una vez caracterizadas, procederemos al estudio de la relación entre las características de la transformación martensíticas y la historia térmica de la aleación.

Los objetivos particulares del proyecto son los siguientes:

- **Caracterización:**

Caracterización microestructural de la aleación. Estudio de la dependencia de la composición y la presencia de los precipitados con los tratamientos térmicos.

- **Estudio de la influencia de tratamientos térmicos de temple y envejecimiento isoterms:**

Determinación de la presencia de procesos térmicamente activados.

Determinación del rango de temperaturas de estabilidad de la aleación.

- **Análisis de las cinéticas de ordenamiento:**

Método de Avrami para el estudio de cinéticas isoterms y determinación de las energías de activación.

Método de Kissinger para el estudio de cinéticas de calentamiento y determinación de las energías de activación.

Método de Arrhenius para el estudio de cinéticas isoterms y determinación de las energías de activación.

2.TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este apartado se detallan las técnicas y equipos empleados para la consecución de este proyecto son los siguientes.

2.1 TRATAMIENTOS TERMICOS

Horno vertical (temple)

Es el equipo que nos permite realizar diferentes tratamientos térmicos a distintas temperaturas. Es una parte fundamental en nuestro proyecto.

Se trata de un horno vertical de temple en atmósfera controlada. Ha sido diseñado y construido por varios profesores del departamento de Física.

Consta de un tubo de cuarzo colocado verticalmente en el cual se introducen las pastillas enrolladas en un alambre de hilo kanthal, el cual está formado por aleaciones de la familia hierro-cromo-aluminio(Fe-Cr-Al) y es muy utilizado tanto en aplicaciones de resistencia como en procesos a alta temperatura. El alambre se sujeta en la parte superior en un pasador metálico. El horno posee en su interior un arrollamiento el cual recibe corriente eléctrica, como consecuencia se calienta y a su vez calienta la pieza situada a su misma altura en el alambre. Para un correcto uso del horno se debe introducir el alambre con la pastilla enrollada en el interior del tubo de cuarzo y sujetarlo con el pasador metálico. De esta forma la pastilla queda a la altura exacta del enrollado que proporcionará calor. Se cierra el horno vertical con presillas tanto en la parte superior como en la inferior quedando totalmente hermético. Debemos suministrar argón a una presión de 1 bar y mas tarde se conecta una bomba de vacío de tal modo que quede una presión absoluta de 3×10^{-2} mbar. Esto se hará para crear una atmosfera adecuada y evitar la oxidación de la pastilla al estar en contacto con el aire a altas temperaturas. Posteriormente introducimos argón a una presión de $2,1 \times 10$ mbar para realizar el proceso. Una presión mayor a esta podría resultar peligroso ya que la presión aumenta conforme aumenta la temperatura y podría dañarse el horno. El horno tiene un sistema controlador de temperatura formado por dos termopares. Uno está situado a la misma altura de la pastilla para controlar la temperatura a la que se encuentra en cada momento y el otro está situado en el enrollado, para que no aumente mucho la temperatura deseada mediante la inercia térmica que tiene cuando se aumenta la temperatura demasiado rápido. Ésta inercia térmica también podría dañar el horno, por eso no subimos la temperatura directamente hasta la que queremos alcanzar, sino que ponemos una temperatura menor y luego vamos subiéndola poco a poco.



Figura 2.1: Horno vertical.

Temple en horno vertical

Para templar la pieza la introducimos en el horno vertical que hemos explicado en el apartado 2.1.

Este tratamiento ha sido muy importante: obteniéndose los fragmentos con tratamiento de templado de 1073K y 773K durante 30 minutos, necesarios para analizar la progresión más tarde mediante las técnicas de caracterización. En este caso la muestra es enfriada inmediatamente en agua líquida a 0°C, “congelando” así la estructura que poseía a la temperatura de templado. Esta estructura a nivel atómico se encuentra desordenada.

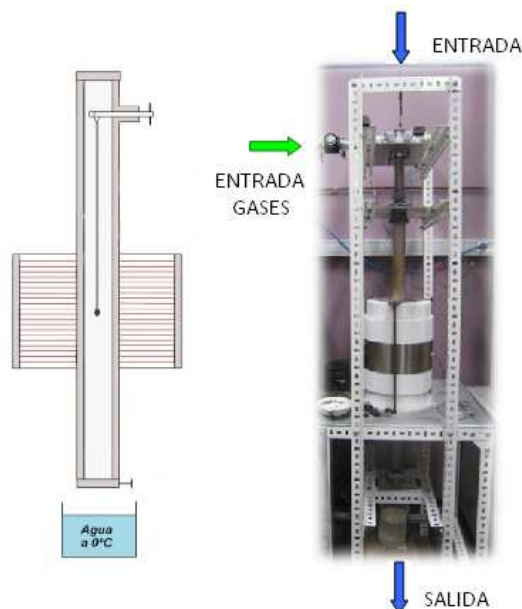


Figura 2.2: Representación del interior del Horno Vertical (Fig. Izquierda) y fotografía real del Horno Vertical del Laboratorio (Fig. Derecha).

Horno de sales

Este proyecto se centrará en mayor parte en este tratamiento. Estudiaremos como afectan a las propiedades del material cuando éste se somete a tratamientos isotermos. El tratamiento isoterma consiste en variar las propiedades de la muestra sometiendo la pieza a una temperatura constante, y variando el tiempo al que está sometido. Este horno se caracteriza por su excelente precisión de temperatura y la extraordinaria transferencia de calor a la pieza.

El horno funciona mediante sales (marca Thermisol RV 275) . Estas sales se introducen en el crisol metálico el cual las calienta exteriormente a través de resistencias eléctricas, pasando de sólidas a líquidas. La temperatura se regula mediante dos termopares, uno está sumergido y otro acoplado a las resistencias. El rango de temperaturas de trabajo es entre 180°C y 500°C.



Figura 2.3: Horno de Sales del laboratorio de Física.

El procedimiento que se sigue es muy simple. Para empezar se introduce el valor de temperatura de forma manual. Una vez alcanzada la temperatura idónea, que será el paso más lento, y ya que después del tratamiento en el horno se analizará la muestra en el DSC, se trabaja con pequeños fragmentos de entre 50 y 150 mg de aleación. Para introducirlos en las sales, se han fabricado manualmente unos portamuestras con forma de “cestas” mediante hilo Kanthal (material resistente a altas temperaturas), que penderán de un alambre colocado en la parte superior de horno. Este proceso se puede apreciar en la Figura siguiente, donde se observa cómo se posa la cesta en el alambre antes de cerrar la tapa del horno. Siempre tomando las precauciones necesarias al manipular el horno, entre otras, utilizando guantes, máscara y bata, debido al peligro del contacto con las sales calientes.

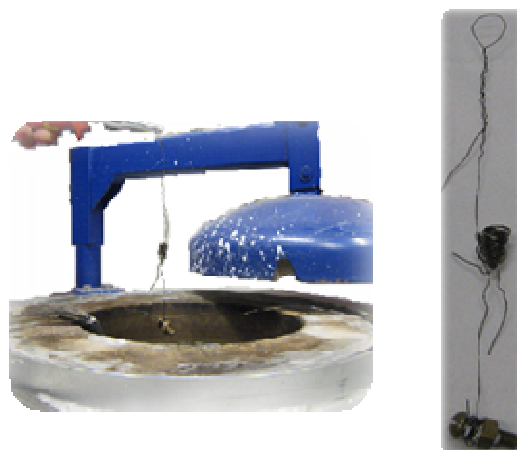


Figura 2.4: A la izquierda, imagen de la cesta elaborada manualmente con hilo Kanthal. A la derecha, fotografía del momento en que se apoya la cesta en el alambre.

Después de transcurrir el tiempo conveniente, se abre la tapa y se extrae la cesta con el trozo de aleación en su interior, y rápidamente se deposita en un recipiente con agua helada a 0°C para su enfriamiento. En último paso al ejecutarlo manualmente, cabe comentar que no se produce a la velocidad que requiere ya que lo ideal sería que fuera instantáneo, luego no congelamos el desorden exacto. Y más cuando se trabaja con tiempos de calentamiento cortos, como por ejemplo, 2 minutos.

Entre las ventajas del uso del horno de sales, cabe citar la rapidez del tratamiento, la uniformidad de temperatura, la ausencia de oxidación y, sobre todo, la facilidad de manejo. Lo cual ha hecho que eligiéramos este método de tratamiento térmico antes, para el posterior estudio de las isoterms en el DSC, en lugar de hacerlo directamente en el DSC en cuyo caso se habría necesitado mucho más tiempo.

Por otro lado, también existen inconvenientes como son la dificultad de limpieza y la lentitud de puesta en marcha, ya que para alcanzar ciertas temperaturas se ha llegado a esperar unas 20 horas. Siempre se necesitará del posterior estudio en el DSC para observar los resultados del tratamiento en el horno.

2.2 PREPARACION DE MUESTRAS

La aleación se ha realizado en un horno de arco. Éste horno basa su funcionamiento en la creación de un arco eléctrico entre un electrodo y el material a fundir. El arco se crea al descargar electrones entre los dos electrodos mediante una corriente que puede llegar hasta 200A. Éste horno puede llegar a alcanzar temperaturas de hasta 3773K.

Con la pieza ya realizada, para comenzar el estudio debemos hacer unos pasos previos. El primer pasó será coger una pequeña muestra de nuestra pieza para hacer el estudio. Para esto utilizaremos dos sierras con las cuales sacaremos una rebanada de nuestra aleación. Con un alicate cortaremos un trozo de unos 80 miligramos que usaremos para hacer nuestros estudios.

A continuación se explica los elementos necesarios para la preparación de muestras.

2.2.1 Elementos cortantes

Sierra: Disponemos de dos sierras. Una Buehler Isomet Low Speed Saw y una Buehler Isomet 1000 Precision Saw. La primera alcanza una velocidad menor que la segunda pero su precisión es mayor. Para la realización de éste proyecto se a utilizado solo la sierra Buehler Isomet Low Speed Saw. Se comienza el corte con una pequeña hendidura que guia la dirección del corte a realizar, después añadimos unas pequeñas pesas que ayudan a seguir el corte hasta su consecución. En este proceso se refrigera la sierra con agua situada en un pozo en la parte inferior de la maquina.

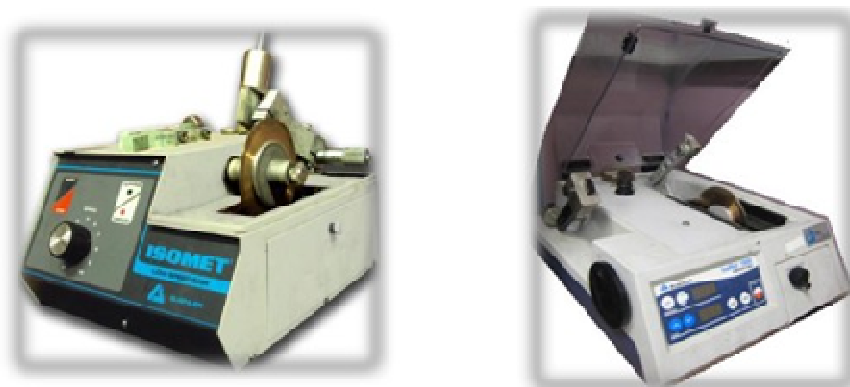


Figura 2.5 : Fotografía de sierras Buehler Isomet Low Speed Saw (izquierda) y una Buehler Isomet 1000 Precision Saw (derecha)

Herramienta de corte: Necesitaremos una muestra de unos 80 miligramos. No será posible conseguirlo con la sierra, por lo que usaremos una herramienta que en este caso ha sido un alicate para lograrlo.

2.2.2 Microbalanza de precisión

La microbalanza que hemos utilizado para pesar es una Mettler Toledo con el miligramo como unidad de medida con un error de milésimas de miligramo. Se trata de una microbalanza de uso táctil para abrir y cerrar la puerta. Esta microbalanza se ha usado para pesar la muestra después de cada temple y prueba. El uso de esta microbalanza es necesario para un correcto uso del DSC del que hablaremos mas adelante. Cabe destacar que esta microbalanza esta apoyada en una mesa de mármol perfectamente equilibrada con el fin de no interferir en los resultados obtenidos.



Figura 2.6: Fotografía de la Microbalanza Mettler Toledo.

2.2.3. Microlijado para el estudio óptico

Para el análisis de la muestra con el microscopio la muestra debe estar perfectamente pulida. Debe estar completamente lisa y sin rayas que dificulten la observación con el microscopio de granos, precipitados, formación de martensita..

Para un correcto microlijado colocamos la cara más plana de la pieza sobre la lija y aplicando agua durante el lijado se realiza un movimiento circular y uniforme para ir eliminando las rayas que aparecen en dicha cara. Se comienza con una lija de 400 micras, pasando a 800 y 1200, y terminando el pulido basto con una de 2500. Posteriormente se procede a un lijado mas fino y para ello se usan paños de diamante. Es un procedimiento similar al anterior, el primer paño a utilizar será el de 6 μm , seguido del de 3 μm , 1 μm , 0,25 μm y 0,25 μm , se tendrá cuidado de limpiar correctamente la pieza al pasar de un paño a otro para no contaminar dichos paños, una vez que se ha finalizado el pulido en la cara pulida nos debemos ver reflejados igual que si fuese un espejo.

En la figura 2.7 se muestran las lijas y paños que hemos usado para el pulido de la muestra.



Figura 2.7: Imagen de las lijas y paños utilizadas en el pulido de la pieza.

2.2.4 Encapsulamiento

Para poder realizar el estudio de la microestructura de las muestras es necesario realizar un encapsulado previo de las muestras. Este encapsulado consiste en la fijación de las muestras en un cilindro sólido y translúcido, a base de resinas. Se parte de un disco cortado con la sierra antes mencionada y se coloca con la parte más plana boca abajo en un recipiente cilíndrico de plástico previamente limpiado con antiadherente. A continuación se vierte una mezcla de resina (Buehler epoxicure resine) y endurecedor (buehler esposicure hardener) con una relación de cinco partes de resina por una parte de endurecedor. Se deja en reposo durante 24-48 horas hasta que el endurecedor haga efecto y se vuelva completamente sólido. El resultado se observa en la siguiente fotografía junto con los productos utilizados.



Figura 2.8: a la izquierda se pueden observar los productos utilizados para el encapsulamiento, y a la derecha el encapsulamiento ya terminado.

2.3 SISTEMAS DE ANALISIS Y CARACTERIZACION

En el desarrollo del proyecto se han utilizado varias técnicas de análisis y dispositivos para caracterizar el material de forma microestructural, estructural y magnética. Este estudio se ha llevado a cabo en el laboratorio de física de la UPNA. A excepción del estudio con el microscopio electrónico de barrido que se hizo con la participación del Servicio de Apoyo a la Investigación (S.A.I), cuyo departamento está situado en el Sario.

2.3.1 Microscopio óptico Olympus

Para la realización de éste proyecto se ha utilizado un microscopio óptico de luz polarizada (OYMPUSbx51x) e interferometría Nomarski con pletina calentamiento-enfriamiento (Linkam THMS600). Este microscopio sirve de gran utilidad para observar diferentes aspectos de la microestructura antes y después de realizar

tratamientos. Contiene varios mandos regulables para su utilización y para la manipulación de la muestra.

Cuenta con un revolver que posee lentes de 50, 100, 200 y 500 aumentos. Se puede observar la microestructura del material a través de los visores del propio microscopio o por un monitor que recibe la señal a través de una cámara situada en el microscopio.

Se pueden variar las propiedades del material a través de la pletina de calentamiento-enfriamiento. Para ello se introduce nuestra pieza en el interior de la pletina que dispone de un arrollamiento que recibe una corriente eléctrica que produce calor (efecto Joule) que calentará la pieza. Para enfriarla se utiliza nitrógeno líquido depositado en un vaso Dewar que conectamos con la pletina para que ésta descienda su temperatura, alcanzando temperaturas de hasta -170°C .

El microscopio óptico está monitorizado con el programa de ordenador Linksys 32 que nos permite definir la rampa de calentamiento o enfriamiento, también nos permite realizar fotografías y vídeos realizando un visionado secuencial de las fotografías.



Figura 2.9: Fotografía de todo el conjunto que forma el microscopio óptico Olympus

2.3.2 Microscopio electrónico de barrido

Para el estudio de la composición de nuestro material hemos recurrido a un microanálisis composicional realizado en el laboratorio SAI (Servicio de Apoyo a la Investigación), situado en el edificio del Sario. El microscopio utilizado es el JSM-5610LV, este microscopio proporciona unas imágenes de alta resolución y la composición porcentual del material. Las muestras se llevan a analizar en una cápsula.

Su funcionamiento consiste en la incidencia de un haz de electrones acelerados sobre la muestra que barre la superficie que se quiere conocer detalladamente. Un detector capta la cantidad de electrones emitidos por la muestra y forma imágenes con las variaciones de contraste. Cuando el haz incide sobre la muestra la interacción del haz de electrones se produce dentro de un volumen esférico ya que no solo reacciona con la superficie de la muestra, recoge la señal de interacciones con los electrones.

Electrones retrodifundidos son los del haz que se dispersan elásticamente. Electrones secundarios que son electrones del material extraído por el haz incidente, también se produce una desexcitación atómica la emisión de rayos X. Los electrones secundarios son sensibles al contraste topográfico y los electrones retrodifundidos son sensibles al contraste composicional.



Figura 2.10: Fotografía del microscopio electrónico de barrido.

2.3.3 Calorímetro diferencial de barrido DSC

El DSC (Differential Scanning Calorimetry) es un método que utilizamos para la caracterización de las aleaciones con memoria de forma y es la principal herramienta utilizada para el análisis térmico de este proyecto de investigación.

El modelo del DSC es TAQ100, que está informatizado con el programa Q series, muestra por pantalla el proceso realizado durante el análisis mediante una gráfica por medio del programa Universal Analysis. Para evitar la oxidación de la aleación, es necesario suministrar nitrógeno a una presión de 1 bar en el calorímetro.

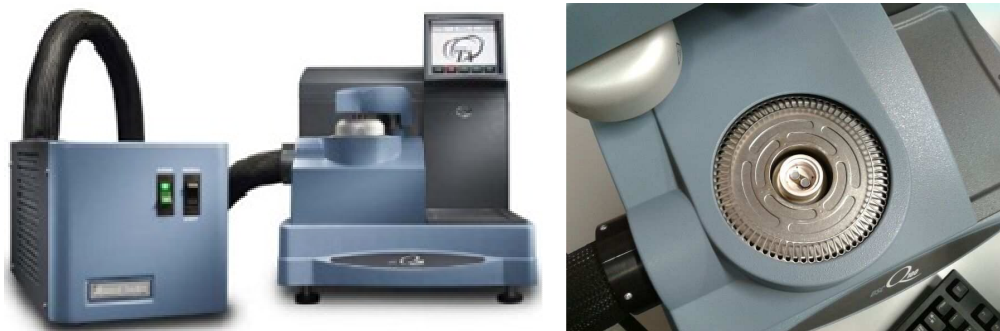


Figura 2.11: Fotografía del calorímetro TAQ100.

El funcionamiento del DSC es el siguiente. Éste posee dos termopares muy sensibles. Con estos dos termopares se realizará la medida correspondiente. Encima de estos dos termopares hay dos portamuestras o “PANS” que serán idénticos y de igual masa, ya que sino alterarían la medida. Uno de los dos estará vacío y el otro tendrá el trozo de muestra de unos 80 miligramos que analizaremos. Mediante los termopares, el sistema térmico y el programa informatizado, el calorímetro suministra calor y hace una comparativa entre el “PANS” vacío y el que tiene el trozo de aleación, que mide la diferencia de potencia calorífica aplicada entre los dos termopares con la condición de que la temperatura varíe de forma constante en ambos. Esta comparativa la realiza durante unas rampas de subida y bajada de temperatura que pueden variar entre 400°C y -80°C.

Una vez comience el proceso el DSC hará una comparación a través de los termopares de los portamuestras y dibuja en la pantalla la representación gráfica de la diferencia de potencial que se utiliza entre los termopares, la diferencia de temperatura se mantendrá constante. En las partes del proceso que no aparezca ningún tipo de transformación la diferencia de potencial será nula y se representará en la gráfica con una recta horizontal. Si aparece en el proceso una transformación, la potencia que se aplica en el portamuestras vacío y el que contiene nuestra muestra ya no será igual a cero, sino que habrá que aplicar mayor potencia al portamuestras que contenga la muestra para mantener constante la diferencia de temperatura, este aporte de potencia es debido a la suma de dos factores: uno es la potencia aplicada para mantener la diferencia de temperatura y la potencia aplicada para realizar la transformación en el material. Las transformaciones que sufra nuestro material quedarán representadas en el gráfico con un pico en el cual se puede medir temperatura de inicio y fin de la transformación, temperatura del pico y variación de entalpía de la transformación. El DSC nos permite detectar los cambios de tipo magnético, las transiciones paramagnéticas a ferromagnéticas o en sentido inverso quedará reflejada en la gráfica ya que la línea recta horizontal se ve perturbada, esto permite localizar la temperatura de Curie.

La figura 4.1 esquematiza los datos que se han obtenido a partir de las medidas de DSC: M_s (martensita start), M_f (martensita finish), A_s (austenita start), A_f (austenita finish), T_c (temperatura de Curie), M_p (temperatura de pico de transformación directa, también llamaremos T_p^d) y A_p (temperatura de pico de transformación inversa, llamaremos también T_p^i).

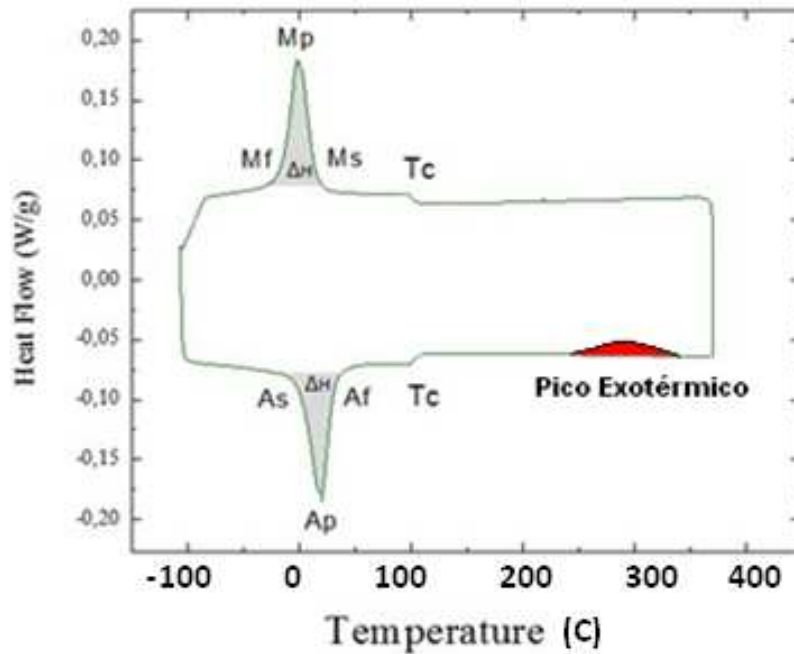


Figura 2.12: Datos más característicos de la transformación martensítica.

Los parámetros característicos de la transformación martensítica representados en la figura 2.12 se explican a continuación:

- En este proyecto el criterio elegido para obtener el valor de M_s , M_f , A_s y A_f es el siguiente.
 - Integrar el pico resultante de la transformación martensítica, elegir porcentajes de la integración y relacionarlos con parámetros característicos de la transformación. En la figura 2.12 se pudo observar el pico de la transformación martensítica directa (color negro) y la integral del pico (color rojo), siendo el valor de M_s la temperatura correspondiente al valor de 3% de la integral y M_f la temperatura correspondiente a 97%. Este ha sido el modo de realizar el método de integración en este proyecto. Para hallar A_s y A_f se procede de la misma manera pero con el pico de transformación martensítica inversa.

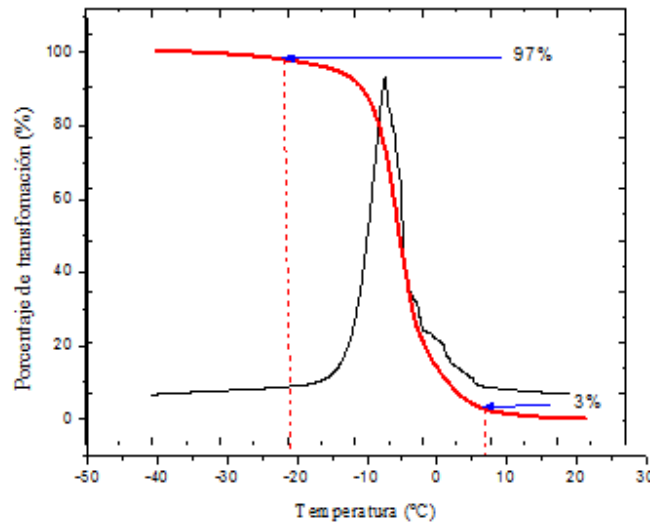


Figura 2.13: Pico transformación martensítica y la integral de la transformación.

- El parámetro $T_{p_{trans. dir.}}$ corresponde al máximo del pico de transformación martensítica directa, y el $T_{p_{trans. inv.}}$ al máximo del pico de transformación inversa.
- El área del pico número uno, coloreado con un color gris, es el correspondiente a la entalpía de la transformación martensítica directa. El área del pico número dos, coloreado con un color gris, es el correspondiente a la entalpía de la transformación martensítica inversa.
- También destacar, se puede observar a simple vista la existencia de histéresis en el proceso ya que la temperatura a la que tienen lugar los picos de transformación no coinciden.

En la siguiente imagen se ilustra la histéresis observada en la transformación martensítica.

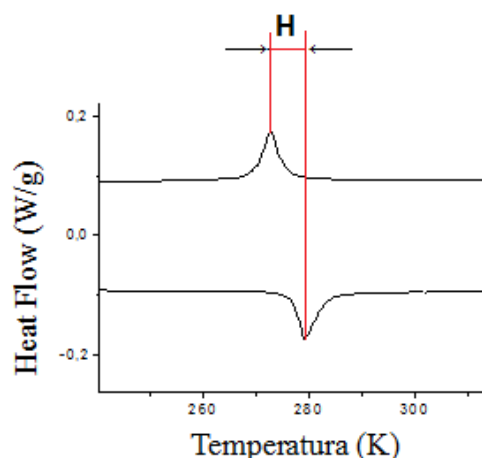


Figura 2.14: Representación de la histéresis.

Para analizar la influencia de los tratamientos térmicos en la transformación martensítica se ha realizado un estudio con el DSC en la muestra templada desde 1073K.

Como se puede observar en la figura 4.1 aparece un pico exotérmico que nos ayudará a elegir las medidas isotermas que realizaremos. Cogemos tres temperaturas próximas a dicho pico exotérmico con el fin de que sean medidas que saturen relativamente rápido.

3. ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

En este proyecto la caracterización microestructural se ha realizado de dos maneras diferentes. La primera mediante el microscopio de barrido y la segunda mediante el microscopio óptico.

3.1 ANALISIS MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

Se envían las muestras encapsuladas al S.A.I. (Servicio de Apoyo a la Investigación), situado en el edificio del Sario, para realizar un análisis microscópico en el microscopio electrónico de barrido.

3.1.1 Análisis microestructural

Para éste apartado se ha realizado un microanálisis de la composición y un estudio de la microestructura de la aleación. Para ello hemos encapsulado la muestra como he explicado anteriormente y se procede al análisis en el microscopio electrónico de barrido de una muestra templada desde 1173K. El microscopio electrónico de barrido nos permite obtener la composición porcentual en diferentes zonas de la muestra. También nos proporciona microfotografías a partir de las cuales podemos obtener información sobre la microestructura de la aleación.

Los resultados del microanálisis son los siguientes:

Zona A:

| Elemento | % en masa | % atómico |
|-----------------|------------------|------------------|
| Ni | 39,74 | 44,18 |
| Mn | 31,02 | 36,86 |
| In | 24,91 | 14,16 |
| Co | 4,33 | 4,79 |

Zona B:

| Elemento | % en masa | % atómico |
|----------|-----------|-----------|
| Ni | 40,14 | 44,72 |
| Mn | 30,47 | 36,28 |
| In | 25,24 | 14,38 |
| Co | 4,15 | 4,61 |

Zona C:

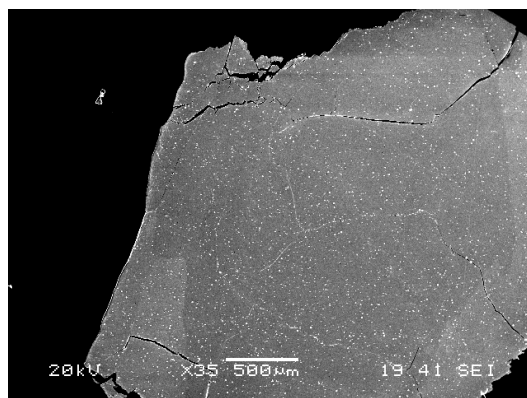
| Elemento | % en masa | % atómico |
|----------|-----------|-----------|
| Ni | 40,07 | 44,54 |
| Mn | 30,76 | 36,53 |
| In | 24,80 | 14,09 |
| Co | 4,37 | 4,84 |

Promedio

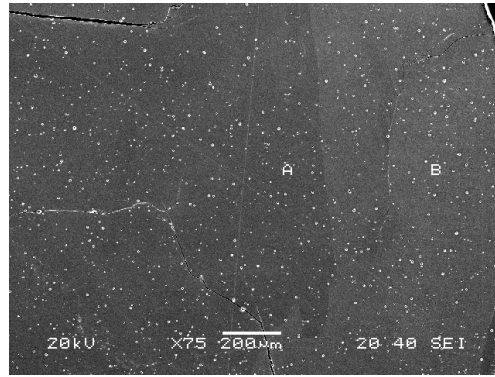
| Elemento | % en masa | % atómico |
|----------|----------------|----------------|
| Ni | 39.9 ± 0.2 | 44.4 ± 0.3 |
| Mn | 30.7 ± 0.3 | 36.5 ± 0.3 |
| In | 24.9 ± 0.3 | 14.2 ± 0.1 |
| Co | 4.3 ± 0.1 | 4.7 ± 0.1 |

Podemos observar que los porcentajes son muy parecidos en las tres zonas analizadas. El error promedio es pequeño y por lo tanto hay poca dispersión. Por lo tanto podemos decir que nuestra muestra es bastante homogénea.

Con el objetivo de analizar la microestructura, en la siguiente imagen se muestra una micrografía realizada a 35 aumentos.

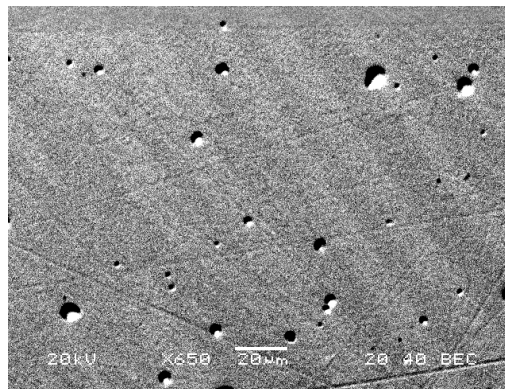


Se pueden observar zonas con diferentes contrastes, gran cantidad de puntos blancos y alguna grieta. A continuación se tomó una micrografía a 75 aumentos.



Se puede apreciar la junta de grano con sus respectivas orientaciones en (a) y (b) y que la superficie sigue formada por una sola fase, por lo que podemos deducir que la muestra ha quedado totalmente homogénea tras su elaboración. En la fotografía se pueden apreciar dos zonas A y B con diferente contraste. Dado que las dos zonas tienen la misma composición y la misma fase se puede deducir que dicho contraste se debe a que son granos.

Ahora, para comprobar que los puntos blancos antes observados son poros, se tomará otra micrografía esta vez a 650 aumentos.



En esta última imagen se puede comprobar que los puntos blancos corresponden a poros.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 INTRODUCCIÓN

Una vez determinada la composición de la aleación y analizada su microestructura, se ha llevado a cabo un estudio sobre la influencia de los tratamientos de envejecimiento isoterma en la transformación martensítica y la temperatura de Curie de muestras recién templadas desde altas temperaturas. Como se ha comentado, el objetivo de dicho estudio es doble: desde el punto de vista de la potencial aplicabilidad de estas aleaciones en dispositivos industriales, se pretende caracterizar la evolución de los parámetros que determinan su funcionalidad (temperaturas de transformación estructural y magnética, principalmente). Por otro lado, suponiendo que, tal y como ocurre en las aleaciones ternarias Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In, la variación de las temperaturas de transformación con los tratamientos térmicos se debe a la evolución del orden atómico, se ha estudiado la cinética de los procesos de ordenamiento atómico en la aleación cuaternaria Ni-Mn-In-Co.

En primer lugar, se ha estudiado la evolución de los parámetros característicos de la transformación martensítica (M_s , M_f , A_s , A_f , cambio de entalpía ΔH y cambio de entropía ΔS -ver sección 1.2.2-) en función del tiempo de envejecimiento a diferentes temperaturas. Con el fin de partir desde diferentes estados iniciales de ordenamiento atómico, este se ha realizado en muestras templadas desde temperaturas superiores e inferiores a las de ordenamiento $L2_1 \leftrightarrow B2$. A partir de los resultados obtenidos se ha podido caracterizar el rango de temperaturas de transformación martensítica accesible mediante tratamientos térmicos, y, por tanto, el rango de temperaturas de operación de los posibles dispositivos basados en la aleación estudiada.

La cinética de ordenamiento atómico se ha estudiado a partir del análisis de la evolución temporal de la temperatura de transformación y la temperatura de Curie. En particular, se han llevado a cabo ajustes por métodos diferentes para estimar la energía de activación del proceso de ordenamiento atómico.

4.2 TRATAMIENTOS DE ENVEJECIMIENTO ISOTERMO

Tal y como se ha comentado anteriormente, el templado desde alta temperatura conlleva la congelación parcial del desorden atómico presente a dicha temperatura. Si una muestra templada es posteriormente calentada hasta temperaturas en las que la difusión atómica es posible se puede producir un proceso de ordenamiento que restaure el orden atómico de equilibrio. Al tratarse del paso a una situación de menor energía (de metastable a estable), éste será un proceso exotérmico detectable mediante el calorímetro DSC. En la Figura 4.1 se muestra el termograma correspondiente a un ciclo calentamiento-enfriamiento entre -80°C y 400°C en una muestra templada desde 1073K. Se puede ver que para esta temperatura de templado la transformación martensítica tiene lugar en torno a 40°C y la transición magnética alrededor de 90°C . Además de los picos asociados a la transformación martensítica y la inflexión correspondiente a la transición magnética, se puede observar la presencia de un pico exotérmico, presumiblemente asociado al proceso de ordenamiento atómico post-temple, a temperaturas próximas a los 300°C .

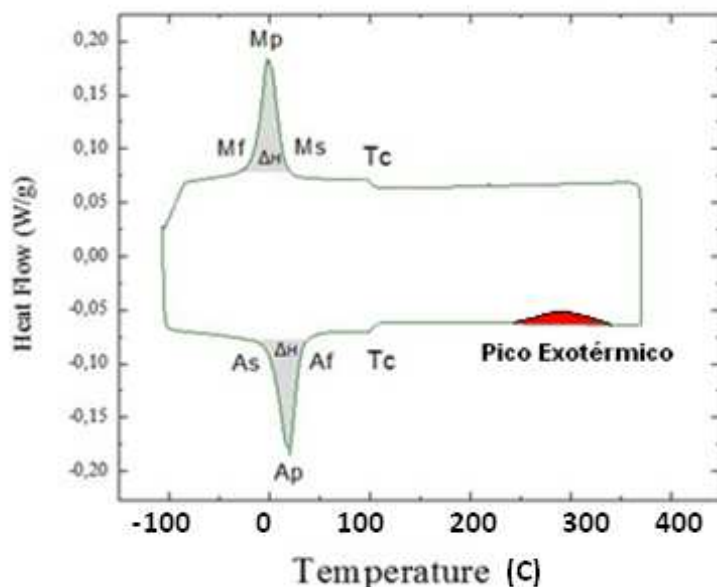


Figura 4.1: Termograma correspondiente a la muestra templada desde 1073K.

Además de calentando la muestra hasta temperaturas superiores a la de aparición del pico exotérmico, el proceso de ordenamiento atómico se puede desarrollar también de forma isoterma manteniendo la muestra a temperatura constante el tiempo necesario, que será mayor cuanto más baja sea la temperaturas. Este procedimiento isoterma es el que se ha empleado en nuestro caso. Para evitar tiempos excesivamente grandes, se han realizado tratamientos isoterms a temperaturas próximas a la de aparición del pico exotérmico en los termogramas de las muestras recién templadas. En particular, y para poder analizar también la cinética de ordenamiento, se ha llevado a cabo tratamientos a tres temperaturas diferentes. Para poder comparar entre muestras con diferente grado de orden atómico inicial, el estudio se ha realizado en muestras templadas desde 1073K y 773K. En el primer caso, la muestra se ha sometido a tratamientos isoterms a 523K, 553K y 573K, mientras que la pieza templada desde 1073K se ha envejecido a 543K, 563K y 573K. Tal y como se ha comentado, se han elegido esas dos temperaturas de temple ya que la temperatura a la que el material pasa de un estado ordenado a uno desordenado es de 900K, de modo que tendremos una temperatura superior y otra inferior. Se espera que la muestra templada desde 1073K esté mucho más desordenada.

4.2.1 Muestra templada desde 1073K

Para esta muestra se han realizado envejecimientos isoterms en el horno de sales a 523K, a 553K y por último a 573K. A la hora de realizar las isoterms, se lleva la muestra templada al horno de sales y se introduce durante un tiempo determinado. Después se saca, se enfría en agua y se realiza un análisis en DSC. Se sigue el mismo procedimiento hasta que en el análisis térmico del DSC no se observen cambios en los parámetros de la transformación. A continuación mostraremos en detalle los resultados de la isoterma a 553K y luego compararemos los resultados más importantes obtenidos en las otras dos isoterms.

a) Envejecimiento isoterma a 553K

En la Figura 4.2 se muestran los termogramas DSC obtenidos en rampas de enfriamiento y calentamiento entre 193K y 423K (con una variación de temperatura constante de 10 K/minuto) para los diferentes tiempos de tratamiento.

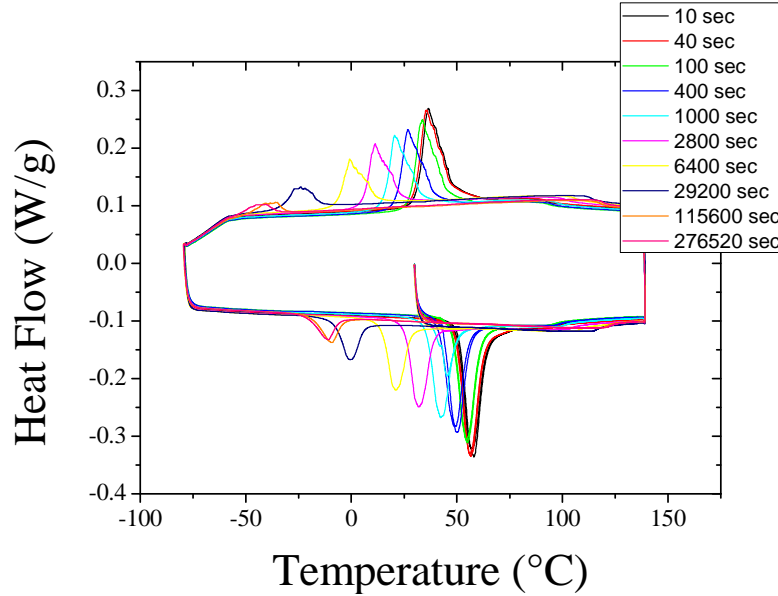


Figura 4.2: Temogramas DSC después de distintos tiempos de envejecimiento a 553K

Se puede observar cómo tanto la transformación martensítica como la transición magnética se ven fuertemente afectadas por el envejecimiento isoterma. En particular, la transformación martensítica se desplaza hacia temperaturas más bajas conforme aumenta el tiempo de tratamiento (y por lo tanto el orden atómico), mientras que, por el contrario, la temperatura de Curie aumenta. Por otro lado, la anchura de los picos de transformación aumenta con el tiempo y la altura disminuye fuertemente. Esta evolución de las temperaturas de transformación con el orden atómico es similar a la observada en aleaciones ternarias Ni-Mn-In. Los parámetros de transformación y la temperatura de Curie obtenidos a partir de los termogramas para los distintos tiempos de envejecimiento a 553K se muestran en la Tabla 4.1.

| t (s) | T_p^d (K) | T_p^i (K) | ΔH_d (J/g) | ΔH_i (J/g) | ΔS_d (J/gK) | ΔS_i (J/gK) | T_c (K) |
|------------|----------------|----------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|--------------|
| 10 | 309 | 329 | 12.1 | 13.4 | 0.039 | 0.041 | - |
| 40 | 308 | 329 | 12 | 13 | 0.039 | 0.040 | 366 |
| 100 | 306 | 327 | 11 | 12.5 | 0.036 | 0.038 | 367 |
| 400 | 299 | 321 | 9.9 | 11.2 | 0.033 | 0.035 | 369 |
| 1000 | 293 | 315 | 9 | 10.4 | 0.031 | 0.033 | 372 |
| 2800 | 284 | 304 | 7.7 | 8.4 | 0.027 | 0.028 | 374 |
| 6400 | 272 | 294 | 5.5 | 6.9 | 0.020 | 0.023 | 379 |
| 29200 | 249 | 272 | 3.1 | 4.3 | 0.013 | 0.016 | 387 |
| 115600 | 232 | 263 | 2.6 | 2.8 | 0.011 | 0.011 | 392 |
| 276520 | 229 | 262 | 2.2 | 2.6 | 0.009 | 0.010 | 394 |

Tabla 4.1: Parámetros de transformación martensítica y temperatura de Curie para los distintos tiempos de envejecimiento a 553K en la muestra templada desde 1073K.

La influencia del tratamiento de envejecimiento isoterma en la transformación martensítica se puede analizar a partir de la representación gráfica de los distintos parámetros mostrados en la Tabla 4.1 en función del tiempo de envejecimiento. En la Figura 4.3 se muestra la evolución temporal de las temperaturas de los picos de transformación directa e inversa. Se puede observar que la evolución es prácticamente la misma; en ambos casos la temperatura de transformación cae de forma gradual y monótona desde el valor observado en la muestra recién templada hasta un valor de saturación que se alcanza pasados más de tres días de tratamiento. Como veremos en el siguiente apartado, la evolución de T_p^d y T_p^i se puede ajustar a una dependencia exponencial con el tiempo.

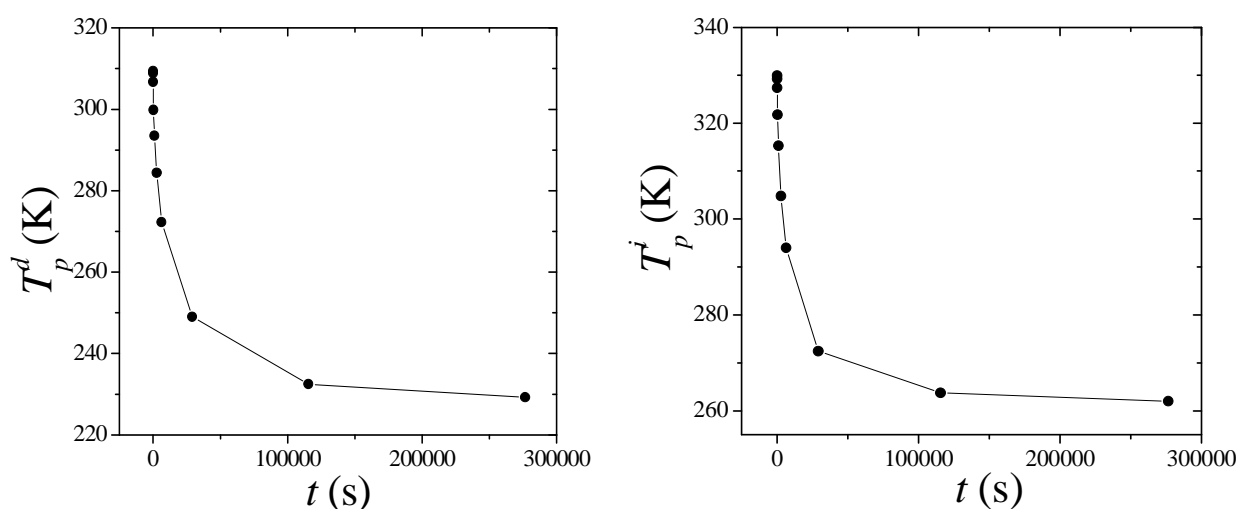


Figura 4.3: Temperatura de los picos de transformación directa e inversa en función del tiempo de tratamiento isoterma a 553K.

La variación neta es del orden de 70K, lo que nos indica una fuerte influencia del orden atómico en la transformación martensítica. Desde el punto de vista aplicado es interesante constatar que la temperatura de transformación martensítica (y por tanto la de operación de los dispositivos basados en esta aleación) puede ser convenientemente modificada dentro de un rango muy amplio de temperaturas mediante tratamientos térmicos.

La evolución de la temperatura de Curie con el tiempo de tratamiento se muestra en la Figura 4.4. Al contrario que la temperatura de transformación martensítica, T_C aumenta con el tiempo de envejecimiento, tal y como ocurre en la aleación ternaria Ni-Mn-In. De nuevo, la mayor variación tiene lugar a tiempos cortos, coincidiendo con los primeros estadios de desarrollo del proceso de ordenamiento atómico. Una vez alcanzada la situación de saturación, el incremento en T_C obtenido es de 30K, considerablemente menor que el observado en T_p .

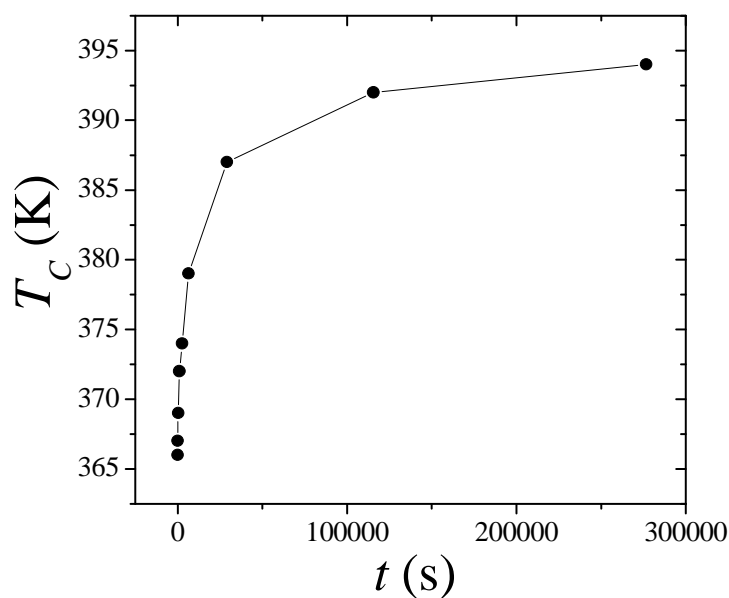


Figura 4.4: Temperatura de Curie en función del tiempo de tratamiento isoterma a 553K.

Tal y como se puede observar en la Figura 4.5, la evolución temporal de la variación de entalpía, ΔH , asociada a la transformación martensítica (tanto directa como inversa) es prácticamente la misma que la presentada por T_p .

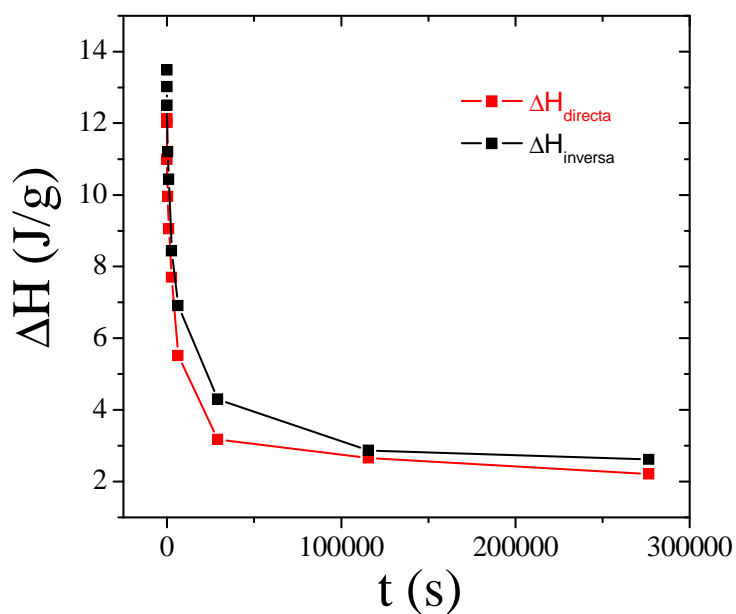


Figura 4.5: Entalpía directa y entalpía inversa en función del tiempo de envejecimiento 553K para la muestra recién templada desde 1073K.

El cambio de entropía que tiene lugar en la transformación martensítica, ΔS , se puede calcular a partir de los valores de ΔH según la expresión $\Delta S = \Delta H/T_p$. Los valores obtenidos se muestran en la Figura 4.6 en función del tiempo de envejecimiento. De nuevo, el comportamiento de ΔS es similar al observado en T_p y ΔH .

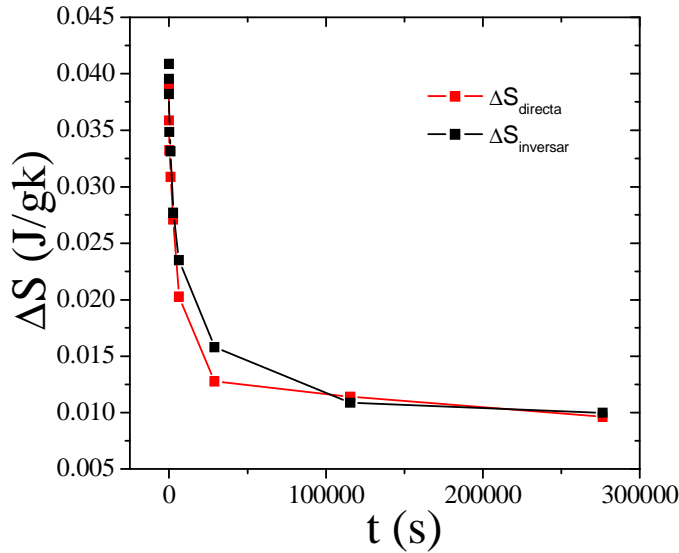


Figura 4.6: Entropía directa y entropía inversa en función del tiempo de envejecimiento 553K para la muestra recién templada desde 1073K

Considerando que la entropía de la transformación martensítica tiene principalmente dos contribuciones, por un lado una contribución vibracional de signo negativo ($\Delta S_{vib} < 0$) debido al exceso de la entropía vibracional de la austenita con respecto al de la martensita, y por otro lado la contribución magnética de signo positivo ($\Delta S_{mag} > 0$) como resultado de la transformación martensítica desde una fase magnéticamente ordenada a otra desordenada podemos expresar la entropía de transformación como

$$\Delta S = \Delta S_{vib} + \Delta S_{mag} = |\Delta S_{vib}| - |\Delta S_{mag}| < 0$$

La contribución vibracional se considera normalmente constante en este tipo de aleaciones, con lo cual la contribución magnética tendrá un papel fundamental en el cálculo de la entropía de la transformación en MSMAs. Así, si la entropía de transformación disminuye ha de ser debido al aumento de la contribución magnética. En este sentido, la disminución observada se puede explicar como consecuencia de un aumento en ΔS_{mag} provocado por el aumento del grado de orden atómico:

$$\Delta S_{mag}(\text{orden}) > \Delta S_{mag}(\text{desorden}) \Rightarrow \Delta S(\text{orden}) < \Delta S(\text{desorden})$$

En resumen, el aumento del magnetismo promovido por el aumento del grado de orden, aumenta la diferencia de entropía entre las dos fases y por consiguiente, disminuye la entropía total.

En la tabla 4.6 se muestran los valores obtenidos para M_s , M_f , A_s , A_f por medio del método de integración y la temperatura de Curie en función del tiempo de envejecimiento a 553K para la muestra recién templada desde 1073K.

| t (s) | M_s (K) | M_f (K) | A_s (K) | A_f (K) | <i>Histéresis</i> (K) | $M_s - M_f$ (K) | $A_f - A_s$ (K) |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------------|--------------------|
| 10 | 335 | 298 | 311 | 347 | 20 | 36 | 36 |
| 40 | 334 | 294 | 310 | 345 | 20 | 39 | 35 |
| 100 | 328 | 290 | 307 | 343 | 20 | 37 | 35 |
| 400 | 325 | 284 | 298 | 341 | 22 | 40 | 43 |
| 1000 | 316 | 277 | 294 | 333 | 21 | 39 | 38 |
| 2800 | 306 | 267 | 285 | 323 | 20 | 38 | 38 |
| 6400 | 294 | 258 | 271 | 311 | 21 | 36 | 40 |
| 29200 | 267 | 228 | 250 | 289 | 23 | 39 | 38 |
| 115600 | 252 | 221 | 241 | 278 | 31 | 30 | 37 |
| 276520 | 245 | 217 | 238 | 275 | 33 | 27 | 36 |

Tabla 4.2: Parámetros M_s , M_f , A_s , A_f y temperatura de Curie en función del tiempo de envejecimiento a 553K para la muestra recién templada desde 1073K

A partir de los valores de la tabla podemos analizar la evolución temporal de las temperaturas características de la transformación martensítica, tal y como se muestra en las Figuras 4.7 y 4.8

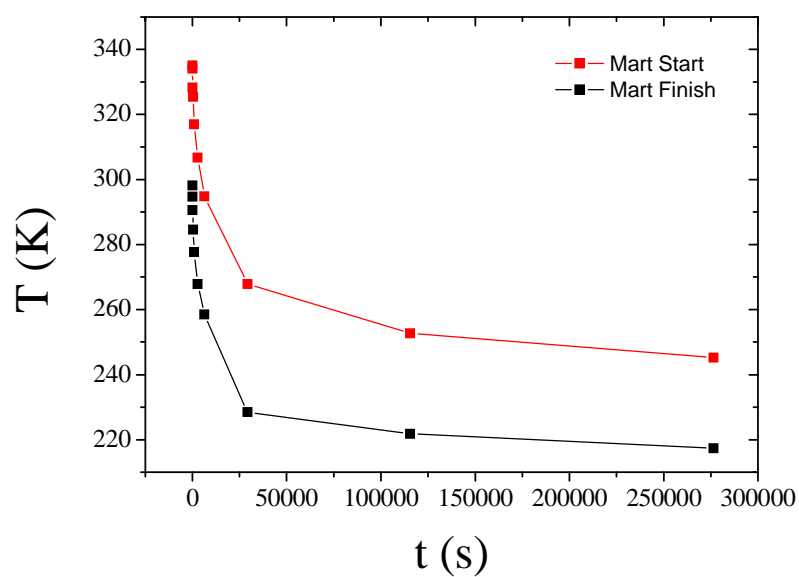


Figura 4.7: Martensita start y Martensita finish en función del tiempo de envejecimiento a 553K para la muestra recién templada desde 1073K.

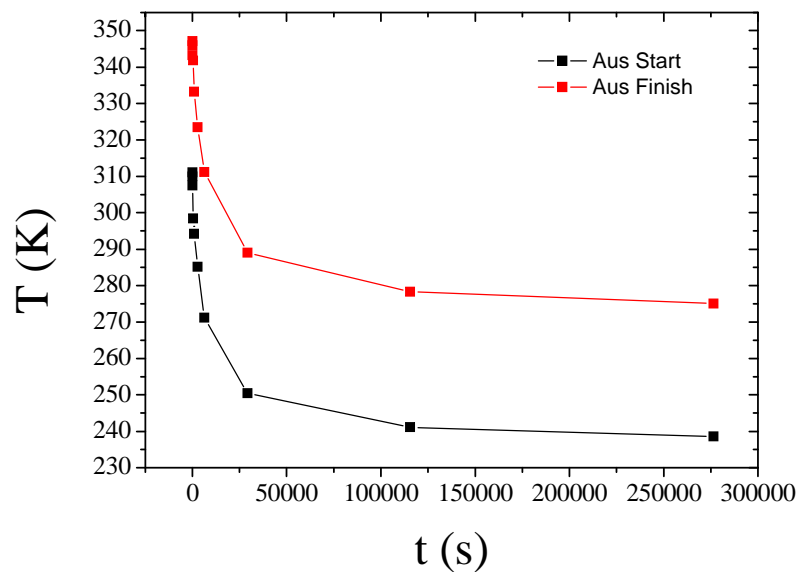


Figura 4.8: Austenita start y Austenita finish en función del tiempo de envejecimiento a 553K para la muestra recién templada desde 1073K.

Como cabía esperar, la evolución de M_s , M_f , A_s y A_f es prácticamente la misma que la de T_p . Al principio descienden a una velocidad elevada pero al cabo de poco tiempo se estabiliza y disminuye su velocidad, siendo ésta muy pequeña en la parte final. De nuevo, la fuerte caída observada se puede achacar al proceso de ordenamiento atómico. Una vez determinadas las temperaturas características es posible estimar la dependencia temporal tanto de la anchura de los picos de transformación (M_s-M_f y A_f-A_s) como de la histéresis térmica. Dicha evolución temporal se presenta en las figuras 4.9, 4.10 y 4.11.

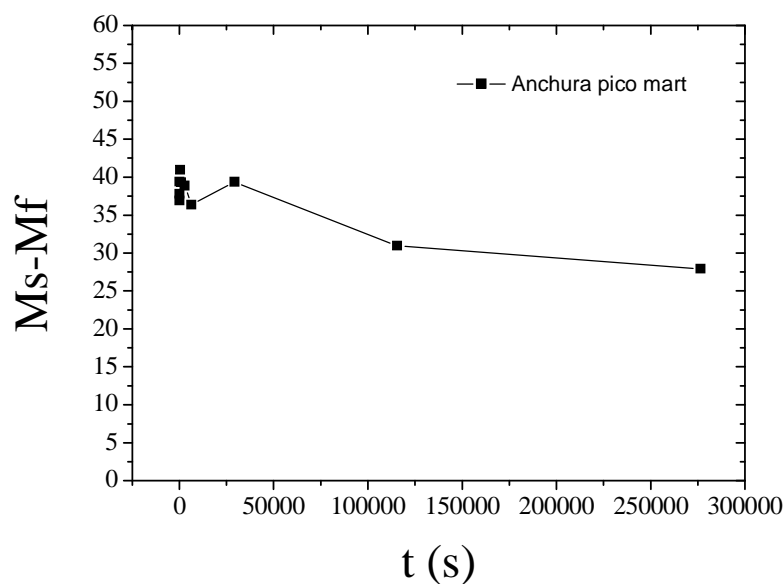


Figura 4.9: Representación de la anchura de pico martensítico en función del tiempo de envejecimiento a 553K para la muestra recién templada desde 1073K.

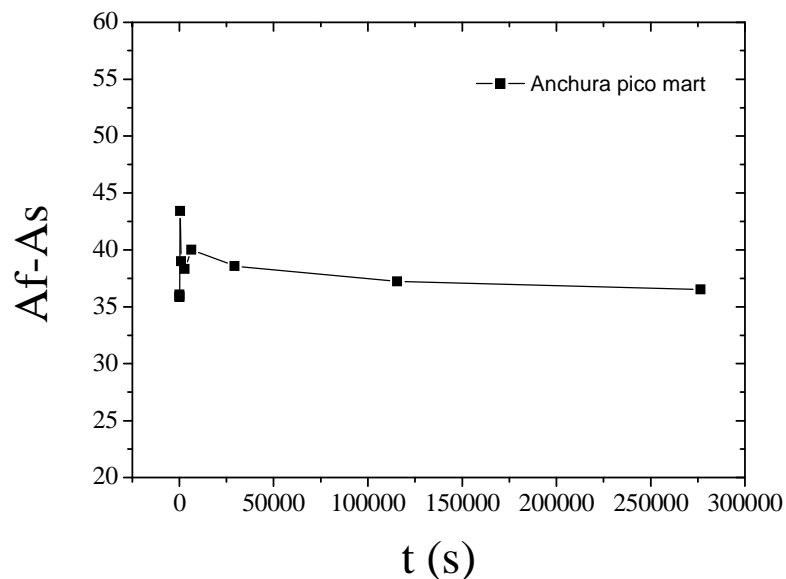


Figura 4.10: Representación de la anchura de pico austenítico en función del tiempo de envejecimiento a 553K para la muestra recién templada desde 1073K.

Tanto en el caso de la transformación directa como en el de la inversa, la anchura de pico disminuye ligeramente para tiempos cortos (primeros estadios del proceso de ordenamiento) y posteriormente permanece estable. Cabe destacar que la variación es ligeramente mayor en el caso de la transformación directa ($\Delta(M_s-M_f) \approx 10K$, $\Delta(A_f-A_s) \approx 5K$). En cualquier caso, no se aprecia una gran degradación de los picos de transformación, lo que parece indicar, por ejemplo, la ausencia de precipitación de nuevas fases estructural durante el envejecimiento isoterma.

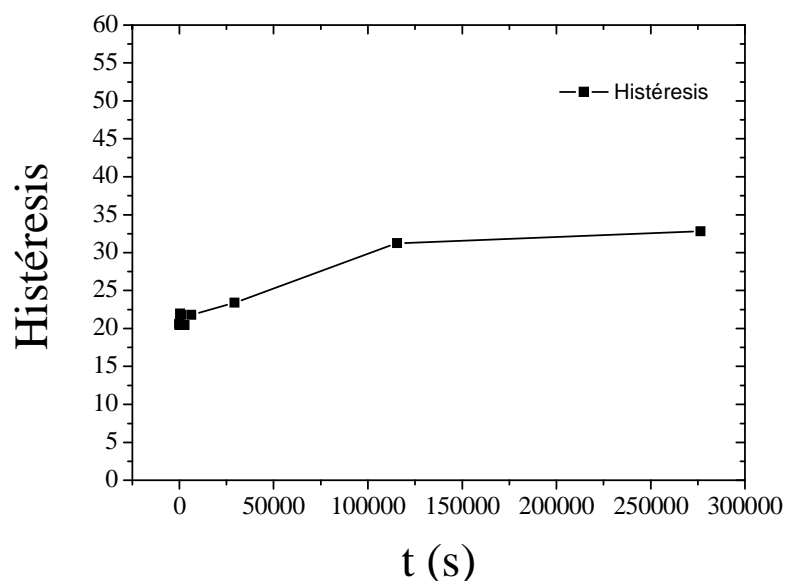


Figura 4.11: Histéresis en función del tiempo de envejecimiento 553K para la muestra recién templada desde 1073K.

En la figura 4.11 se puede comprobar cómo la histéresis aumenta de forma monótona con el tiempo de envejecimiento, siendo la variación total de 12K. Este aumento de la diferencia entre las temperaturas de transformación directa e inversa se ha de tener muy en cuenta a la hora de diseñar posibles dispositivos industriales basados en esta aleación.

b) Comparativa isoterma a 523K, 553K y 573K

Tal y como se ha comentado en la Introducción, además de a 553K se han realizado tratamientos térmicos también a 523K y 573K. Los temogramas obtenidos en estos dos últimos casos se muestran en las Figuras 4.12 y 4.13 respectivamente.

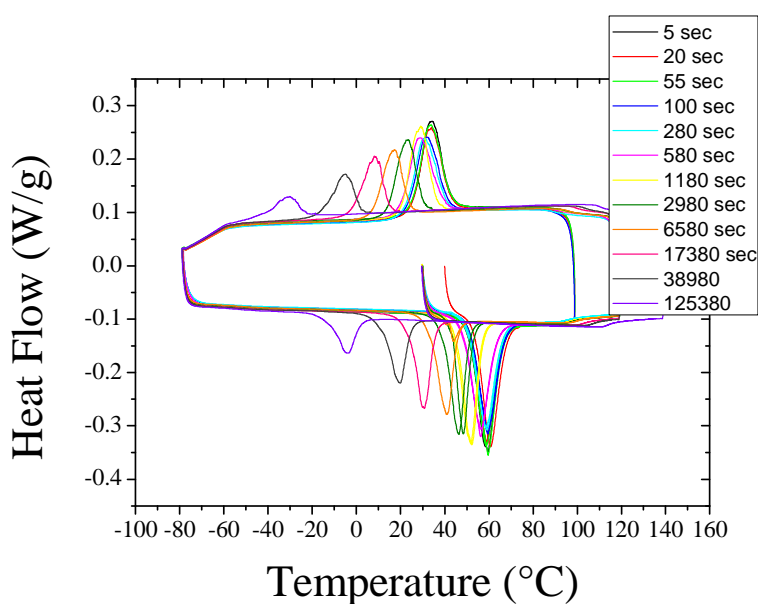


Figura 4.12: Temogramas DSC después de distintos tiempos de envejecimiento a 523K

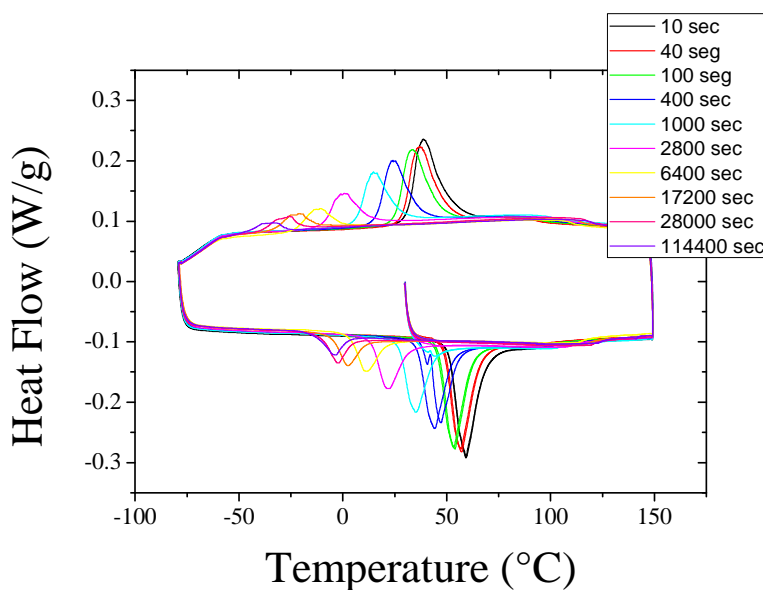


Figura 4.13: Temogramas DSC después de distintos tiempos de envejecimiento a 573K

Los diferentes parámetros extraídos a partir de los termogramas se presentan en las Tablas 4.3 y 4.4.

| t (s) | T_p^d K | T_p^i K | ΔH_d J/g | ΔH_i J/g | ΔS_d J/gK | ΔS_i J/gK | T_c K |
|------------|--------------|--------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|------------|
| 5 | 307 | 331 | 12.8 | 14.6 | 0.041 | 0.044 | - |
| 20 | 307 | 331 | 11.9 | 14.2 | 0.038 | 0.042 | - |
| 55 | 306 | 331 | 11.6 | 14.6 | 0.038 | 0.044 | - |
| 100 | 305 | 332 | 11.8 | 14 | 0.038 | 0.042 | - |
| 160 | 304 | 332 | 11.5 | 13.8 | 0.037 | 0.041 | 364 |
| 280 | 303 | 331 | 11.4 | 13.6 | 0.037 | 0.041 | 365 |
| 580 | 302 | 329 | 10.8 | 13.3 | 0.035 | 0.040 | 365 |
| 1180 | 302 | 324 | 10.3 | 12.3 | 0.034 | 0.038 | 366 |
| 2980 | 296 | 319 | 9.5 | 11.2 | 0.032 | 0.035 | 367 |
| 6580 | 290 | 313 | 8.5 | 10.1 | 0.029 | 0.032 | 370 |
| 17380 | 281 | 303 | 7.3 | 8.9 | 0.025 | 0.029 | 373 |
| 38980 | 267 | 292 | 5.7 | 7.2 | 0.021 | 0.024 | 378 |
| 125380 | 242 | 268 | 3.9 | 4.5 | 0.016 | 0.016 | 385 |

Tabla 4.3: Parámetros en función del tiempo de envejecimiento a 523K para la muestra recién templada desde 1073K

| Tiempo s | T_p^d K | T_p^i K | ΔH_d J/g | ΔH_i J/g | ΔS_d J/gK | ΔS_i J/gK | T_c K |
|-------------|--------------|--------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|------------|
| 10 | 311 | 332 | 12 | 13.1 | 0.038 | 0.039 | 366 |
| 40 | 309 | 330 | 11 | 11.9 | 0.035 | 0.036 | 367 |
| 100 | 306 | 326 | 10.6 | 11.2 | 0.034 | 0.034 | 367 |
| 400 | 297 | 316 | 8.9 | 10.3 | 0.030 | 0.032 | 371 |
| 1000 | 287 | 307 | 7.3 | 8.2 | 0.025 | 0.026 | 375 |
| 2800 | 273 | 294 | 5 | 5.7 | 0.018 | 0.019 | 382 |
| 6400 | 262 | 283 | 3.4 | 4.2 | 0.013 | 0.014 | 386 |
| 17200 | 252 | 275 | 2.5 | 3.6 | 0.010 | 0.013 | 390 |
| 28000 | 246 | 270 | 2.3 | 3.1 | 0.009 | 0.011 | 392 |
| 114400 | 238 | 269 | 1.7 | 2.2 | 0.007 | 0.008 | 395 |

Tabla 4.4: Parámetros en función del tiempo de envejecimiento a 573K para la muestra recién templada desde 1073K

Una vez se han estudiado la evolución de las propiedades de la transformación martensítica en función del orden. Se analizará cómo evoluciona un parámetro característico de la transformación martensítica a diferentes tratamientos isotermos en

función del tiempo. En nuestro caso los tratamientos isoterms serán a 523K, 553K y 573K.

A modo de comparación, en la figura 4.14 se representa de forma conjunta la dependencia temporal de la T_p^d de la muestra templada desde 1073 K para las temperaturas de envejecimiento isoterma.

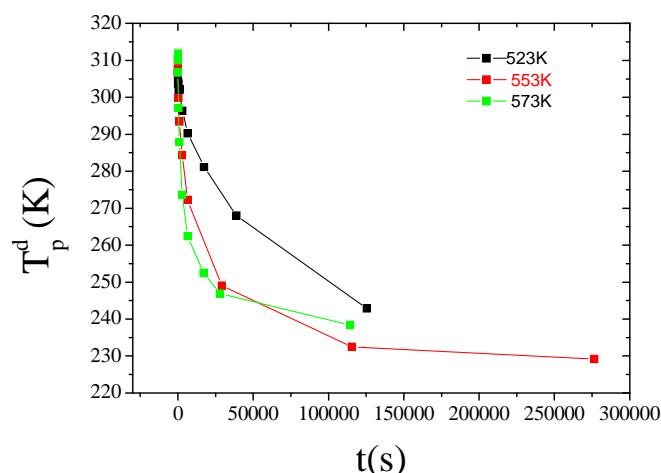


Figura 4.14: T_p^d pico transformación directa en función del tiempo de envejecimiento a 523K, 553K y 573K para la muestra recién templada desde 1073K .

La evolución es muy parecida en los tres casos. Partiendo de la misma temperatura de pico de transformación directa inicial, la temperatura disminuye gradualmente al aumentar el tiempo de envejecimiento. Como cabía esperar, el proceso es mas lento (esto es, la pendiente de la disminución es menor) para la temperatura de envejecimiento más baja. Vemos como en todos los casos se tiende al mismo valor de saturación ($T_p^d = 230K$) únicamente alcanzado en la muestra envejecida a 553 K que fue la que más tiempo se envejeció.

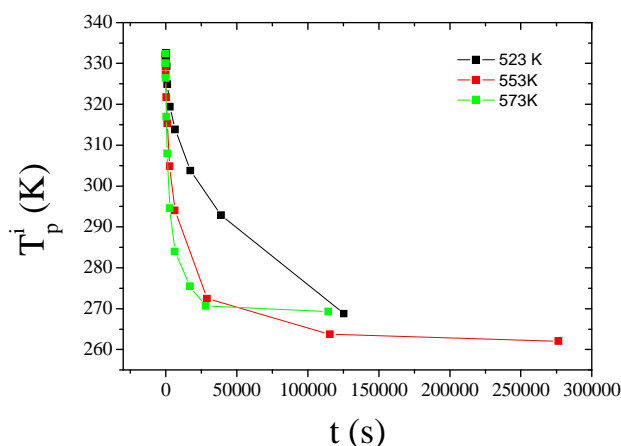


Figura 4.15: T_p^i pico transformación inversa en función del tiempo de envejecimiento a 523K, 553K y 573K para la muestra recién templada desde 1073K .

En las anteriores figuras se puede observar como la temperatura de transformación directa e inversa desciende conforme se aumenta el tiempo de envejecimiento para una muestra templada a 1073K. El descenso de temperatura del pico de transformación se produce independientemente de la temperatura de tratamiento isoterma entre 523K y 573K. Esta comparativa será muy importante mas adelante, en el

apartado 4.4, ya que con estos datos calcularemos la energía de activación de la aleación mediante la ecuación de Arrhenius.

En la figura 4.16 se representa la variación del promedio de entalpía en función del tiempo de envejecimiento a 523K, 553K y 573K para la muestra 1073K.

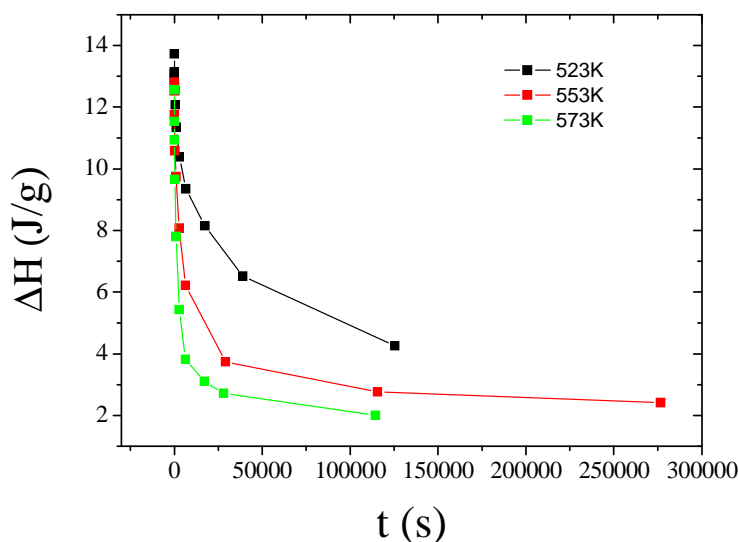


Figura 4.16: Promedio entalpía en función del tiempo de envejecimiento a 523K, 553K y 573K para la muestra recién templada desde 1073K.

En la figura 4.17 se observa cómo evoluciona el promedio de entropía en función del tiempo de envejecimiento a 523K, 553K y 573K para la muestra AQ 1073K.

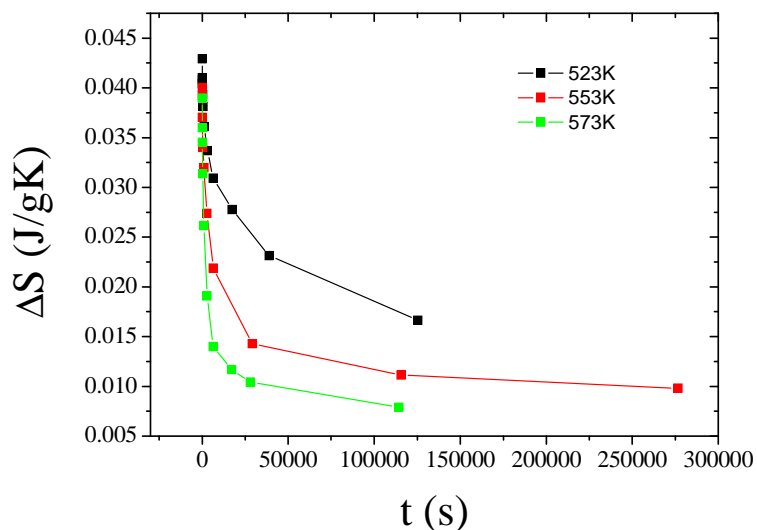


Figura 4.17: Promedio entropía en función del tiempo de envejecimiento a 523K, 553K y 573K para la muestra recién templada desde 1073K.

En la figura 4.17 se puede observar que la variación de la entropía sigue una evolución similar a la de la entalpía. Las tres isotermas comienzan en el mismo punto, y

deberían finalizar en un mismo punto, donde la muestra hubiera saturado completamente, y por lo tanto la estructura estuviera completamente organizada.

4.2.2 Muestra templada desde 773K

Tal y como se ha comentado en la introducción, con el objetivo de comparar la influencia de los tratamientos de envejecimiento isoterma en muestras con diferente grado de orden atómico inicial, el estudio mostrado en la sección 4.2.1 se ha repetido en una muestra templada desde 773K. Como hemos comentado antes, elegimos esta temperatura para tener dos muestras con distinto orden de ordenamiento atómico, ya que a unos 900 K nuestra aleación varía de orden atómico.

Como hemos hecho anteriormente. Para evitar poner un gran número de gráficas similares, estudiaremos en detalle una medida isoterma y más adelante compararemos los datos de mayor interés. Estudiaremos más detenidamente el tratamiento isoterma a 563K, para luego comparar con los resultados obtenidos de los tratamientos isoterms a 543 K y 573K.

a) Tratamiento isoterma a 563K

A continuación vamos a realizar el siguiente estudio con la pieza templada desde 773 K y con las sales a 563K. Se varía el tiempo de envejecimiento y se analiza la evolución de la transformación martensítica conforme la estructura se va ordenando. Para ello se realizan ciclos entre 193K y 423K en el DSC.

A continuación podremos observar la evolución de la muestra en la figura 4.35 para una muestra sometida previamente a tratamiento de temple a 773K. Se puede contemplar como la transformación martensítica se desplaza hacia temperaturas inferiores y que la mayor diferencia es la ocurrida en los primeros segundos. También podemos observar como la temperatura de Curie, a diferencia del pico martensítico se desplaza hacia la derecha, comenzando a observarse a una temperatura de unos 393K.

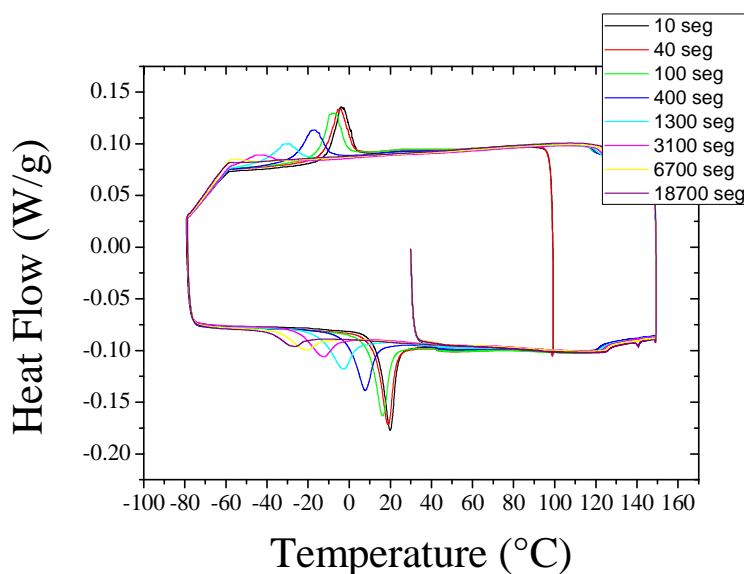


Figura 4.18: Temogramas DSC después de distintos tiempos de envejecimiento a 563K

A continuación en la siguiente tabla 4.7 se recopilan los resultados obtenidos en el DSC para el análisis de la temperatura del pico de la transformación martensítica, el incremento de entalpía directa e inversa , el incremento de entropía directa e inversa , y la temperatura de Curie en función del tiempo de envejecimiento a 563K para la muestra AQ 773K.

| Tiempo seg | T_p^d K | T_p^i K | ΔH_d J/g | ΔH_i J/g | ΔS_d J/gK | ΔS_i J/gK | T_c K |
|---------------|--------------|--------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|------------|
| 10 | 268 | 292 | 2.826 | 3.575 | 0.010 | 0.012 | 392 |
| 40 | 268 | 291 | 2.752 | 3.613 | 0.010 | 0.012 | 392 |
| 100 | 265 | 289 | 2.671 | 3.22 | 0.010 | 0.011 | 392 |
| 400 | 254 | 280 | 2.085 | 2.973 | 0.008 | 0.010 | 393 |
| 1300 | 241 | 269 | 1.484 | 2.326 | 0.006 | 0.008 | 394 |
| 3100 | 227 | 260 | 1.336 | 1.636 | 0.005 | 0.006 | 396 |
| 6700 | 215 | 251 | 0.5824 | 1.08 | 0.002 | 0.004 | 397 |
| 18700 | 214 | 245 | 0.327 | 0.66 | 0.001 | 0.002 | 398 |

Tabla 4.5: Tabla que muestra distintos parámetros en función del tiempo de envejecimiento a 563K para la muestra AQ 773K.

Conforme aumentamos el tiempo de envejecimiento, también aumentamos en grado de orden de la muestra. Uno de los parámetros que analizamos para conocer como le afecta el tratamiento isoterma a la transformación martensítica es la temperatura del pico. Hemos observado en la figura 4.35 que conforme aumentamos el tiempo de envejecimiento la temperatura del pico de la transformación martensítica se desplaza a menores temperaturas. En las figuras 4.36 y 4.37 se puede observar como hay un claro descenso de la temperatura de pico en la transformación directa y en la inversa.

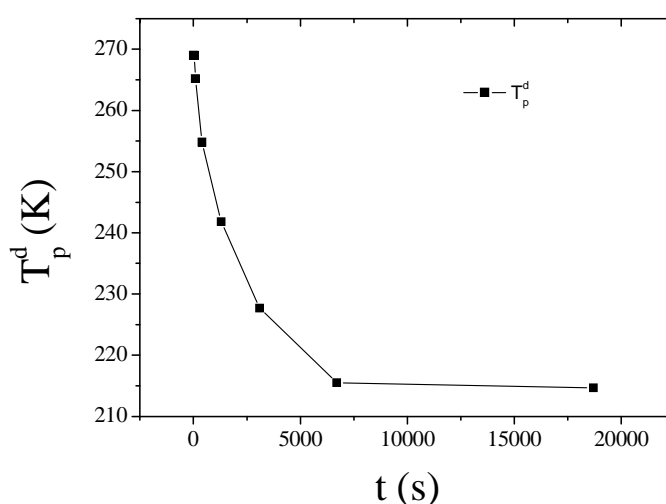


Figura 4.19: T_p^d pico transformación directa en función del tiempo de envejecimiento 563K para la muestra recién templada desde 773K.

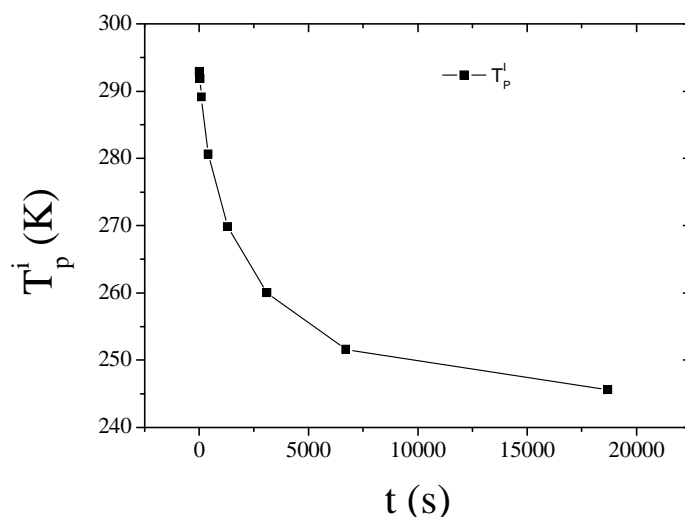


Figura 4.20: T^a pico transformación inversa en función del tiempo de envejecimiento 563K para la muestra recién templada desde 773K.

Se observa en las imágenes 4.20 y 4.21 una evolución del pico en los primeros segundos desciende a una gran velocidad pero más tarde se va estabilizando y la pendiente se suaviza llegando a ser casi nula en el caso de la temperatura de pico de transformación directa sobre todo. Esto es porque el material ha llegado a saturar y la temperatura del pico se quedará fija en un valor determinado. Un dato que destaca es la temperatura de pico de transformación directa inicial, ya que templada la muestra desde 1073K se produce el inicio a 310K, mientras que templada desde 773K, comienza a 265K. Esto se debe al diferente orden atómico de la muestra a cada temperatura de temple.

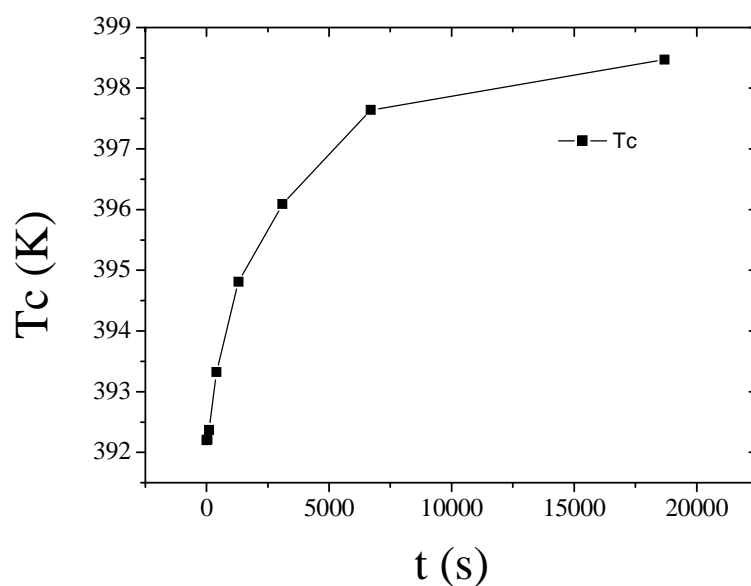


Figura 4.21: Representación de la temperatura de Curie en función del tiempo de envejecimiento a 563K para la muestra recién templada desde 773K.

Como hemos comentado anteriormente, la trayectoria de la temperatura de Curie sigue una línea ascendente. Este comportamiento es similar al del estudio publicado antes mencionado, sin embargo hay una gran diferencia en la temperatura inicial de Curie, ya que en el caso anterior comenzaba a 365K, mientras que aquí se puede observar que comienza a 392K, siendo la variación mucho mayor en la muestra templada desde 1073K, donde variaba casi 30K, variando en este caso solo 7K.

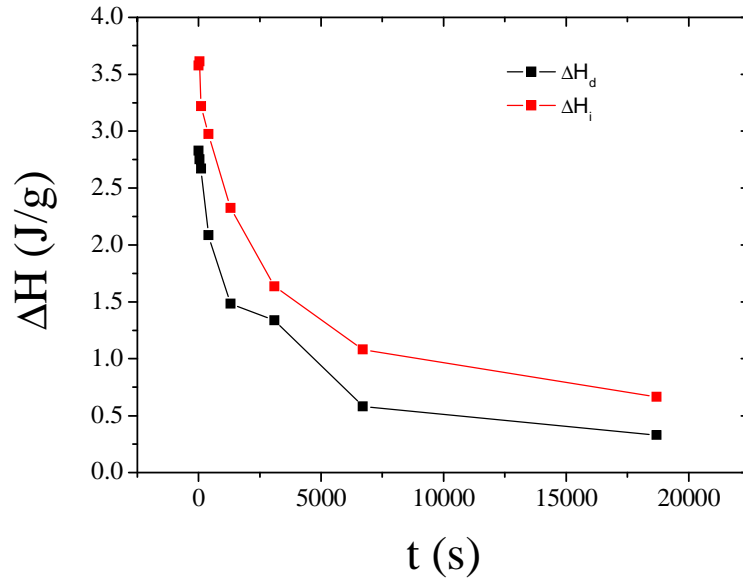


Figura 4.22: Entalpía directa y entalpía inversa en función del tiempo de envejecimiento 563K para la muestra recién templada desde 773K.

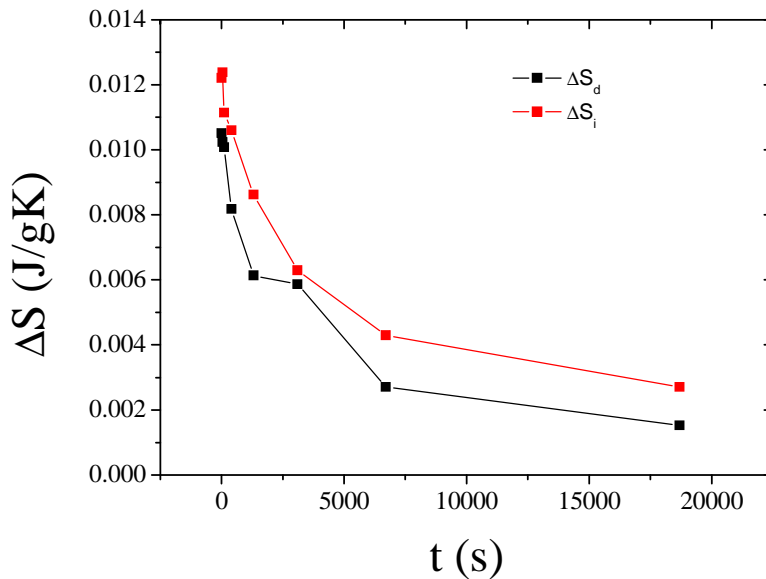


Figura 4.23: Entropía directa y entropía inversa en función del tiempo de envejecimiento 563K para la muestra recién templada desde 773K.

En la tabla 4.6 quedan reflejados los datos obtenidos para M_s , M_f , A_s , A_f por medio del método de integración, histéresis y anchura de picos en función del tiempo de envejecimiento a 563K para la muestra recién templada desde 773K.

| Tiempo s | M_s K | M_f K | A_s K | A_f K | Histéresis K | M_s-M_f K | A_f-A_s K |
|-------------|------------|------------|------------|------------|-----------------|----------------|----------------|
| 10 | 275 | 261 | 284 | 298 | 23.97 | 13.96 | 13.81 |
| 40 | 275 | 259 | 283 | 299 | 22.91 | 16.54 | 16.36 |
| 100 | 273 | 255 | 280 | 298 | 23.98 | 18.28 | 18.4 |
| 400 | 265 | 245 | 270 | 290 | 25.85 | 20.41 | 20.26 |
| 1300 | 251 | 233 | 260 | 278 | 28.06 | 18.38 | 18.19 |
| 3100 | 237 | 218 | 249 | 269 | 32.34 | 19.24 | 19.78 |
| 6700 | 223 | 210 | 242 | 260 | 36.09 | 12.71 | 17.82 |
| 18700 | 220 | 210 | 237 | 254 | 30.94 | 10.39 | 17.27 |

Tabla 4.6: Tabla que muestra distintos parámetros en función del tiempo de envejecimiento a 563K para la muestra recién templada desde 773K.

En las figuras se muestran los parámetros M_s , M_f , A_s y A_f en función del tiempo de tratamiento isoterma a 563K para una muestra templada a 773K

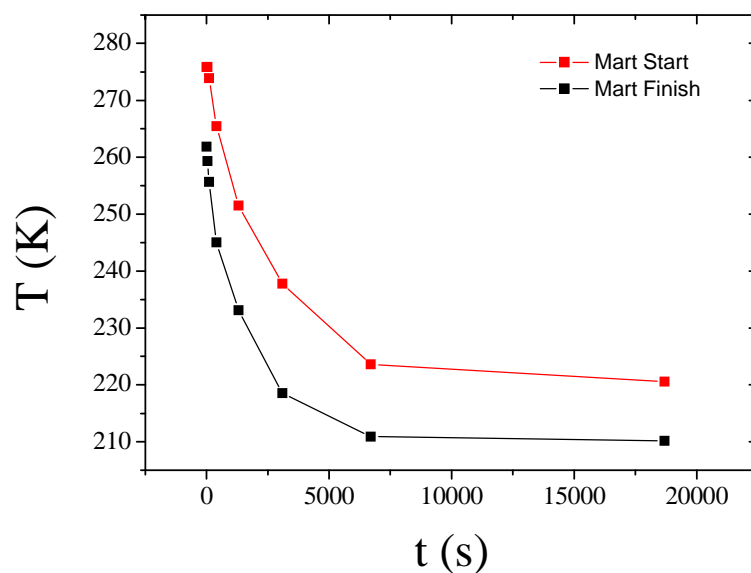


Figura 4.24: Martensita start y Martensita finish en función del tiempo de envejecimiento a 563K para la muestra recién templada desde 773K.

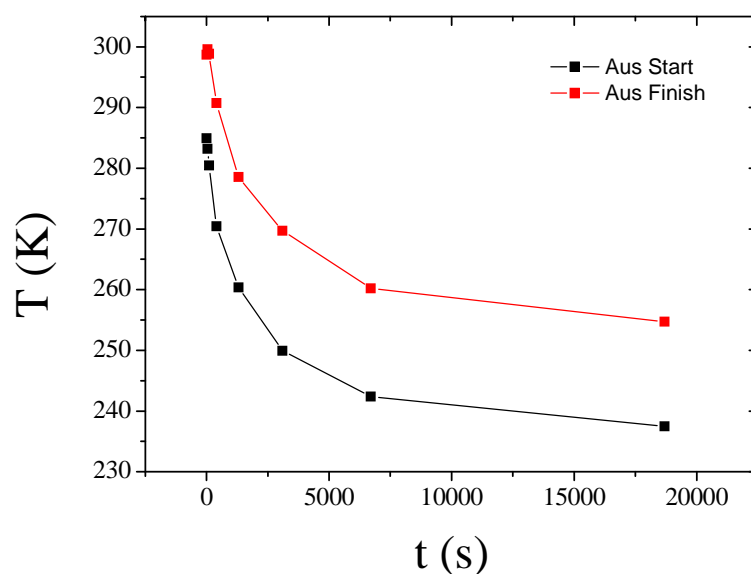


Figura 4.25: Austenita start y Austenita finish en función del tiempo de envejecimiento a 563K para la muestra recién templada desde 773K.

En el análisis de las anteriores gráficas se puede contemplar que se comportan M_s , M_f , A_s y A_f de manera similar. En la parte inicial las cuatro descenden de golpe y conforme va pasando el tiempo la pendiente tiende a cero.

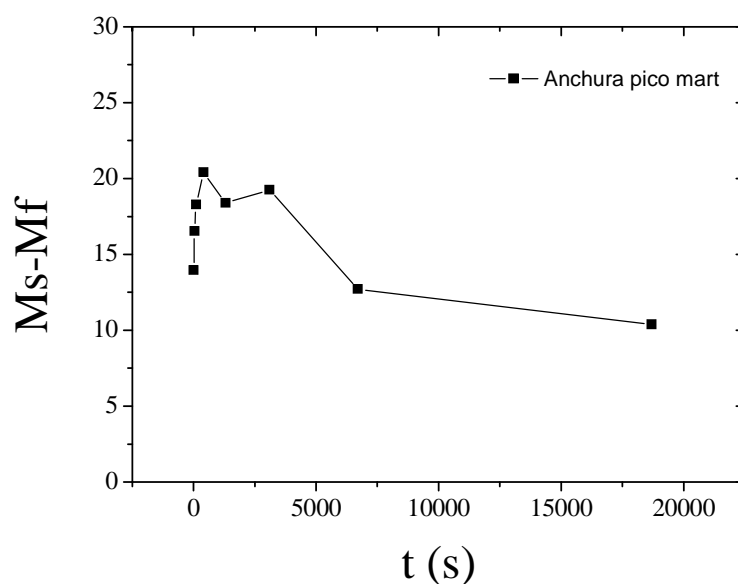


Figura 4.26: Representación de la anchura de pico martensítico en función del tiempo de envejecimiento a 563K para la muestra recién templada desde 773K.

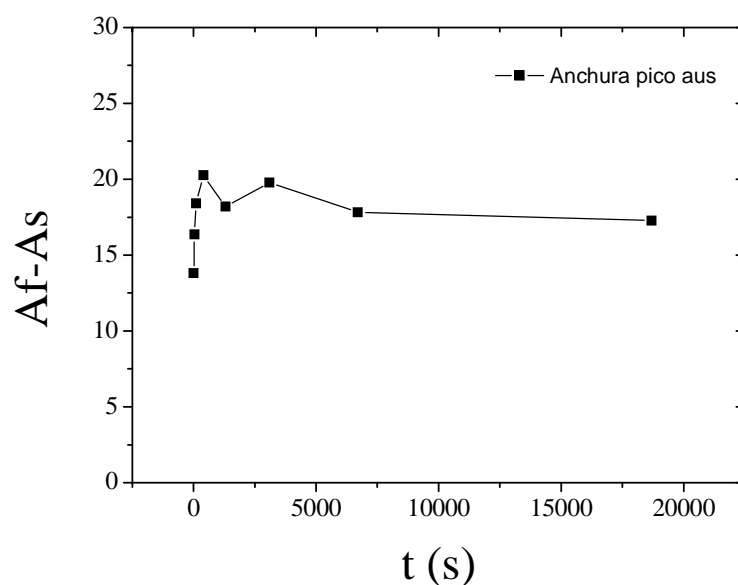


Figura 4.27: Representación de la anchura de pico austenítico en función del tiempo de envejecimiento a 563K para la muestra recién templada desde 773K.

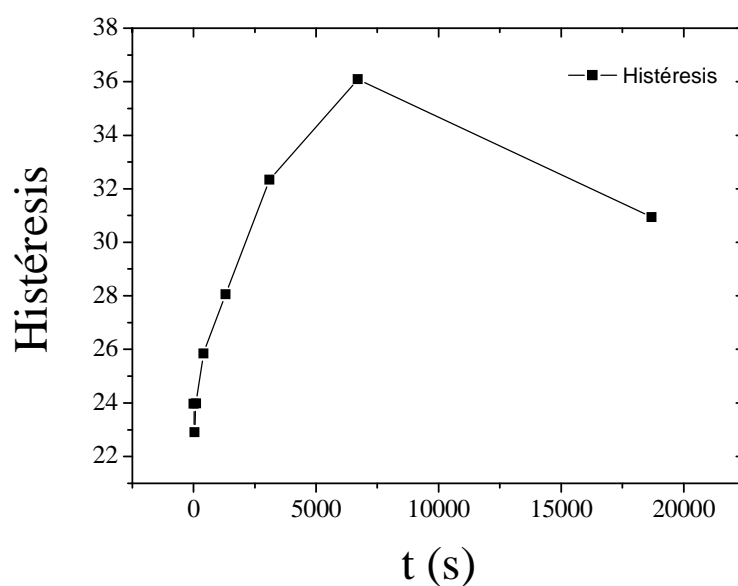


Figura 4.28: Histéresis en función del tiempo de envejecimiento 563K para la muestra recién templada desde 773K.

En la figura anterior podemos ver como varía la histéresis en función del tiempo para esta temperatura. Podemos ver como en un principio comienza ascendiendo bruscamente hasta alcanzar un pico a los 7000 segundos más o menos y luego comienza a descender.

b) Comparativa isotermas a 543K, 563K y 573K

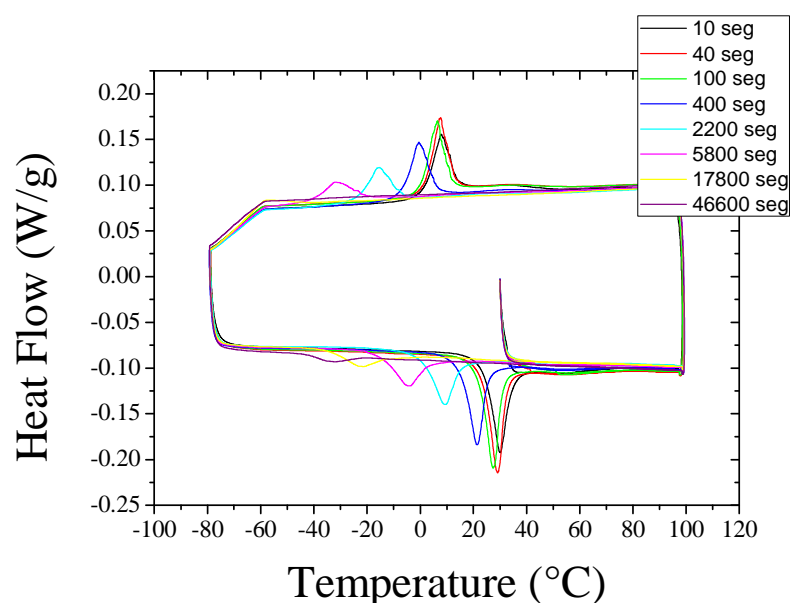


Figura 4.29: Temogramas DSC después de distintos tiempos de envejecimiento a 543K

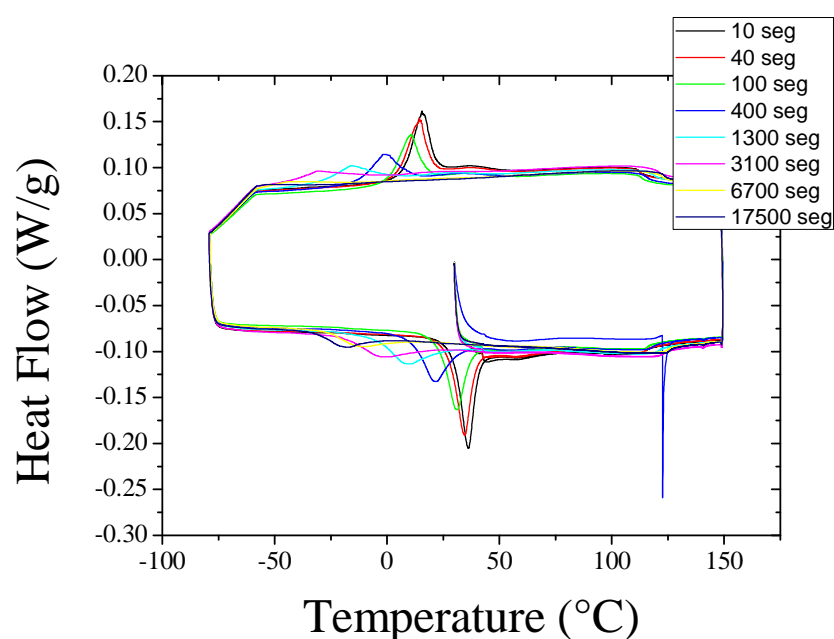


Figura 4.30: Temogramas DSC después de distintos tiempos de envejecimiento a 573K

A continuación en la siguiente tabla 4.7 se recopilan los resultados obtenidos en el DSC para el análisis de la temperatura del pico de la transformación martensítica, el incremento de entalpía directa e inversa y el incremento de entropía directa e inversa en función del tiempo de envejecimiento a 543K para la muestra recién templada desde 773K.

| Tiempo s | T_p^d K | T_p^i K | ΔH_d J/g | ΔH_i J/g | ΔS_d J/gK | ΔS_i J/gK |
|-------------|--------------|--------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 280 | 303 | 3.552 | 4.58 | 0.012 | 0.015 |
| 40 | 280 | 302 | 3.909 | 5.03 | 0.013 | 0.016 |
| 100 | 279 | 300 | 3.867 | 5.05 | 0.013 | 0.016 |
| 400 | 272 | 294 | 3.223 | 4.52 | 0.011 | 0.015 |
| 2200 | 257 | 282 | 2.493 | 3.47 | 0.009 | 0.012 |
| 5800 | 241 | 268 | 1.84 | 2.62 | 0.007 | 0.009 |
| 17800 | 214 | 250 | 0.67 | 1.32 | 0.003 | 0.005 |
| 46600 | 214 | 240 | 0.46 | 0.46 | 0.002 | 0.001 |

Tabla 4.7: Tabla que muestra distintos parámetros en función del tiempo de envejecimiento a 543K para la muestra recién templada desde 773K.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos en el DSC para el análisis de la temperatura del pico de la transformación martensítica, el incremento de entalpía directa e inversa, el incremento de entropía directa e inversa, y la temperatura de Curie en función del tiempo de envejecimiento a 573K para la muestra recién templada desde 773K.

| Tiempo s | T_p^d K | T_p^i K | ΔH_d J/g | ΔH_i J/g | ΔS_d J/gK | ΔS_i J/gK | Tc K |
|-------------|--------------|--------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------|
| 10 | 288 | 309 | 3.82 | 4.63 | 0.013 | 0.014 | 386 |
| 40 | 287 | 307 | 3.675 | 4.64 | 0.012 | 0.015 | 387 |
| 100 | 283 | 303 | 3.212 | 4.44 | 0.011 | 0.014 | 387 |
| 400 | 271 | 294 | 2.459 | 3.505 | 0.009 | 0.011 | 389 |
| 1300 | 257 | 281 | 1.551 | 2.401 | 0.006 | 0.008 | 391 |
| 3100 | 241 | 269 | 0.937 | 1.432 | 0.003 | 0.005 | 394 |
| 6700 | 227 | 260 | 0.229 | 1.016 | 0.001 | 0.003 | 396 |
| 17500 | 218 | 254 | 0.094 | 0.959 | 0.0004 | 0.003 | 397 |

Tabla 4.8: Tabla que muestra distintos parámetros en función del tiempo de envejecimiento a 573K para la muestra recién templada desde 773K.

A continuación observaremos la evolución de los diferentes parámetros en función del tiempo para la muestra templada desde 773K. Compararemos dentro de la misma gráfica las diferentes medidas, realizadas a 543K, 563K y 573K.

En la figura 4.31 se representa la evolución de la temperatura del pico de la transformación martensítica directa para tratamientos isoterms de 543K, 563K y 573K para una muestra templada a 773K. En la figura 4.32 se representa la evolución de la temperatura del pico de la transformación martensítica inversa para tratamientos isoterms de 543K, 563K y 573K para una muestra templada a 773K.

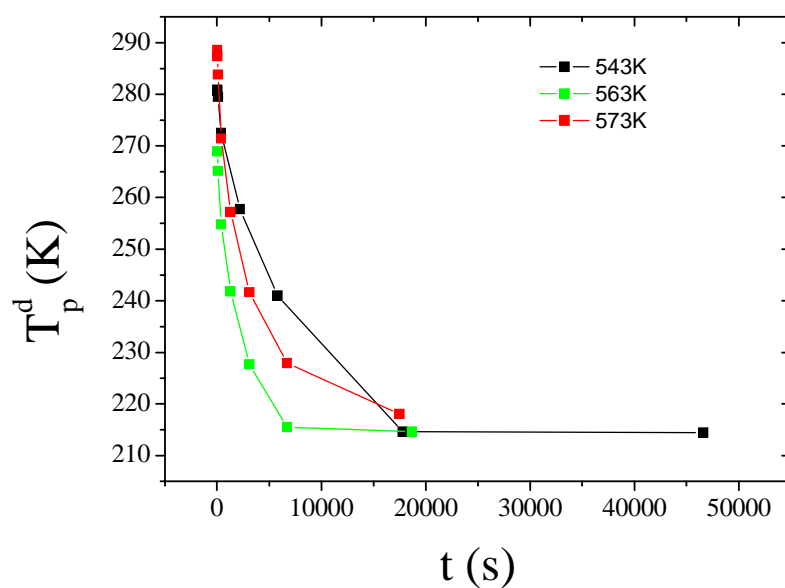


Figura 4.31: T_p^d pico transformación directa en función del tiempo de envejecimiento a 543K, 563K y 573K para la muestra recién templada desde 773K .

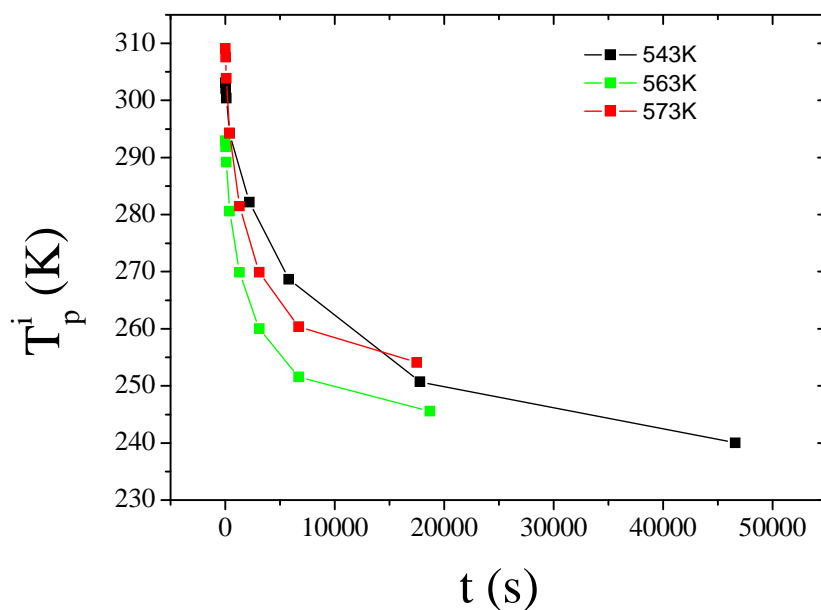


Figura 4.32: T_p^i pico transformación inversa en función del tiempo de envejecimiento a 543K, 563K y 573K para la muestra recién templada desde 773K .

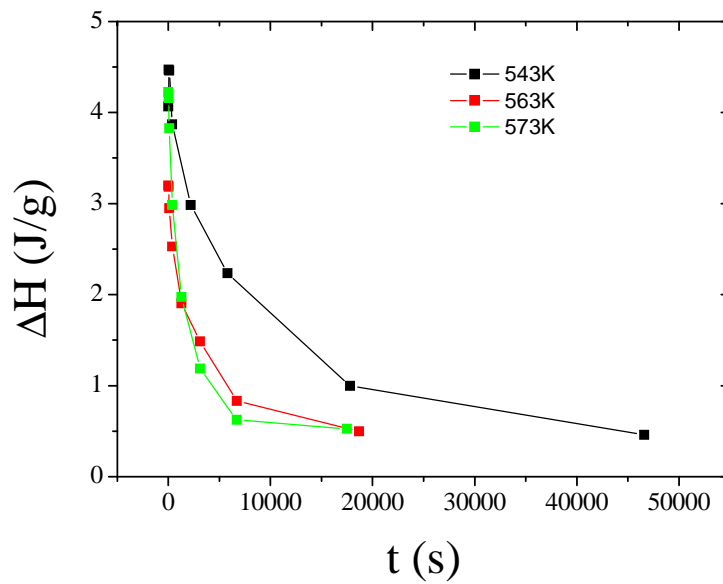


Figura 4.33: Promedio entalpía en función del tiempo de envejecimiento a 543K, 563K y 573K para la muestra recién templada desde 773K.

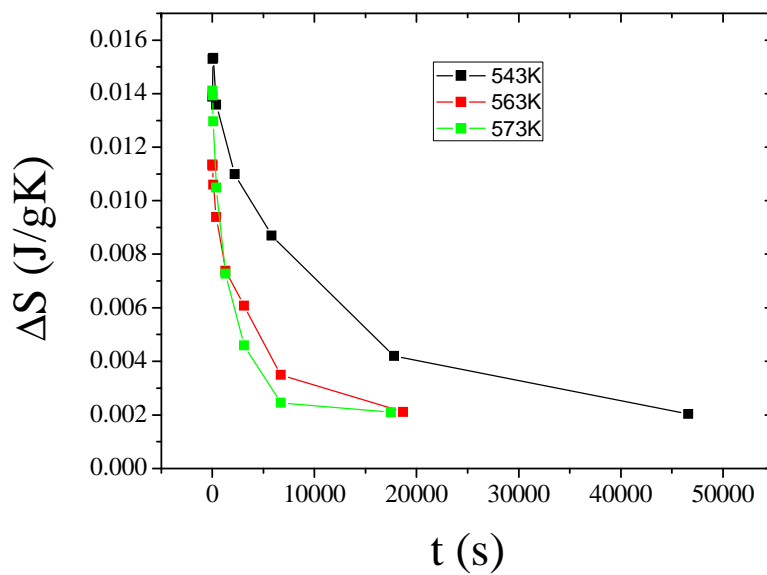


Figura 4.34: Promedio entropía en función del tiempo de envejecimiento a 543K, 563K y 573K para la muestra recién templada desde 773K.

Podemos ver como las tres isotermas siguen una trayectoria similar en los diferentes parámetros comparados. También cabe destacar la diferencia de datos obtenidos en los dos temple, viendo como la temperatura de pico es mucho mayor en la muestra templada desde 1073K que en la muestra templada desde 773K, observándose también un mayor rango de temperaturas en la primera. Observando la temperatura de

Curie, también se puede observar una mayor variación en la primera, ya que varía casi 30K, mientras que en la muestra templada desde 773K apenas varía 7 K. Otro dato destacable es la diferencia en la variación de la entalpía y de la entropía entre los dos templates, siendo en la muestra templada desde 1073K mucho mayor y con mayor rango de temperaturas que en la segunda.

Todo esto puede deberse a la diferencia en el orden atómico entre ambas, teniendo la muestra templada desde 1073K una estructura B2, mientras que la muestra templada desde 773K tiene una estructura L2₁.

4.3 Estudio de la cinética del proceso de ordenamiento atómico. Cálculo de la energía de activación

Con los datos obtenidos en los apartados anteriores, vamos a calcular la energía de activación de nuestra aleación. El cálculo de dicha energía servirá de gran utilidad desde un punto de vista industrial.

Para ello, emplearemos tres métodos distintos. El primero será mediante la ecuación de Arrhenius, después utilizaremos el método de Kissinger y para terminar la calcularemos mediante la ecuación de Johnson-Mel-Avrami.

i) Ecuación de Arrhenius

La ecuación de Arrhenius establece una relación matemática entre la constante específica de velocidad y la temperatura. Dicha ecuación escrita en forma exponencial es de la forma:

$$t = C \times e^{\frac{E_a}{K_b \times T}} \quad (1)$$

Donde:

- ✓ **t**, tiempo de envejecimiento (s)
- ✓ **T**, temperatura de envejecimiento isoterma (K)
- ✓ **K_b**, constante de Boltzmann
- ✓ **E_a**, energía de activación expresada en $\frac{J}{mol}$.
- ✓ **C**, factor preexponencial.

Aplicando logaritmos neperianos a ambos lados de la igualdad, se obtiene:

$$\ln t = \frac{E_a}{K_b \times T} + \ln C \quad (2)$$

Representando “ln (t)” frente a “1/T” podremos extraer la pendiente de la recta cuyo valor será “E_a/K_b”. Esto permite, conociendo los datos de temperaturas y tiempos de envejecimiento, ajustar a una recta a partir de la pendiente y con ello estimar la energía de activación (E_a), que está relacionada con la barrera de energía que la muestra tiene que superar para estabilizarse.

Como ya se ha comentado, a modo de ejemplo, se utilizan los datos obtenidos en el AQ1073K para las tres isoterma.

Vamos a representar las temperaturas normalizadas (ΔT_m y ΔT_c) que se calculan de la siguiente manera:

$$T_c(t) - T_c(t_0) = \Delta T_c(t)$$

$$T_m(t) - T_m(t_0) = \Delta T_m(t)$$

Se representa ΔT_p en función del tiempo de envejecimiento de las tres isoterma.

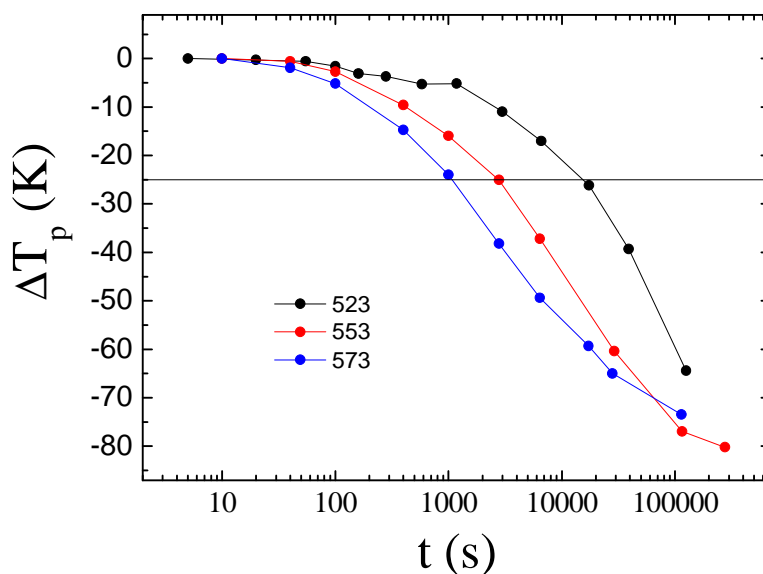


Figura 4.42: ΔT_m en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes isoterma y línea recta horizontal que corta las curvas a la misma temperatura.

Tomando $\Delta T_m = cte.$, mediante una línea recta horizontal, en la Figura 4.42, se obtiene el tiempo de envejecimiento a dicha temperatura para cada isoterma, en el punto de intersección.

Tal y como se ha explicado, se necesita “ $1/T$ ” y “ $\ln(t)$ ” para obtener el valor de la pendiente mediante una recta de regresión lineal. Por tanto, con los datos calculados de la figura 4.42 se realizará el ajuste lineal representado en la figura 4.43.

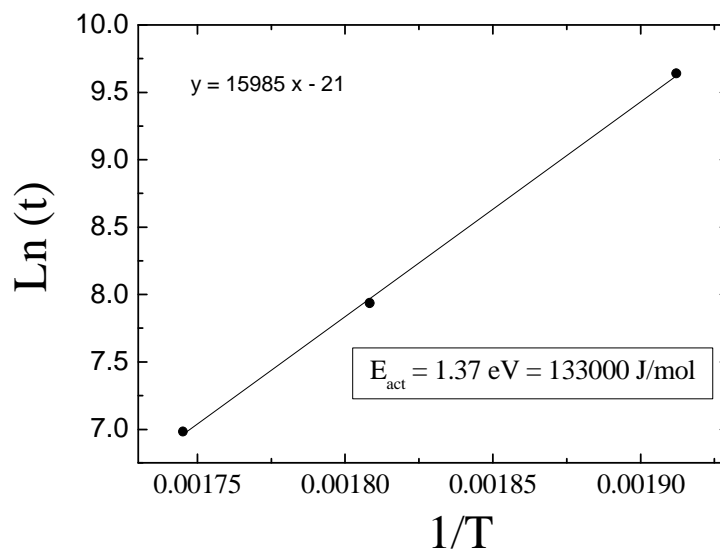


Figura 4.43: Ajuste lineal de Arrhenius, representa el Ln(t) frente a 1/T.

La pendiente de la recta será igual a E_a/Kb por lo que la energía de activación será: **$E_a = 1.37\text{eV}$**

También podemos obtener esta energía de activación realizando el estudio a partir de la temperatura de Curie en vez de la temperatura de pico de transformación directa. Lo haremos de la siguiente forma; se representa ΔT_c en función del tiempo de envejecimiento de las tres isotermas en la figura 4.44.

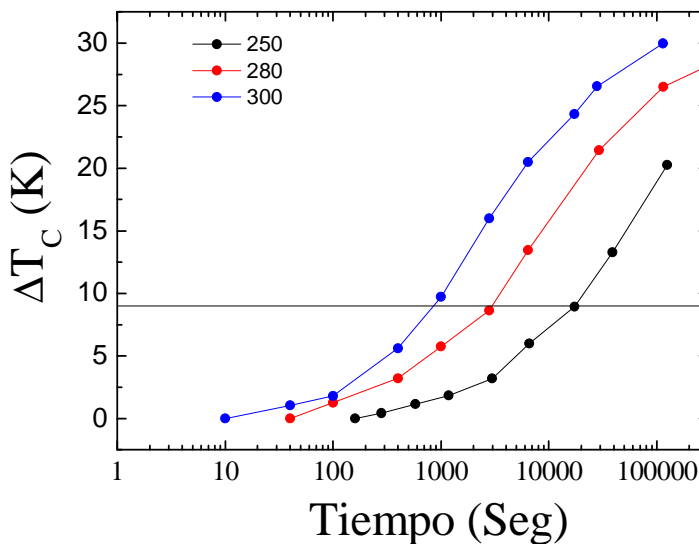


Figura 4.44: ΔT_c en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes isotermas y línea recta horizontal que corta las curvas a la misma temperatura.

Al igual que antes, se necesita “1/T” y “ln (t)” para obtener el valor de la pendiente mediante una recta de regresión lineal. Por tanto, con los datos calculados de figura 4.44 se realizará el ajuste lineal representado en la figura 4.45. La ecuación de la recta se observa en la figura.

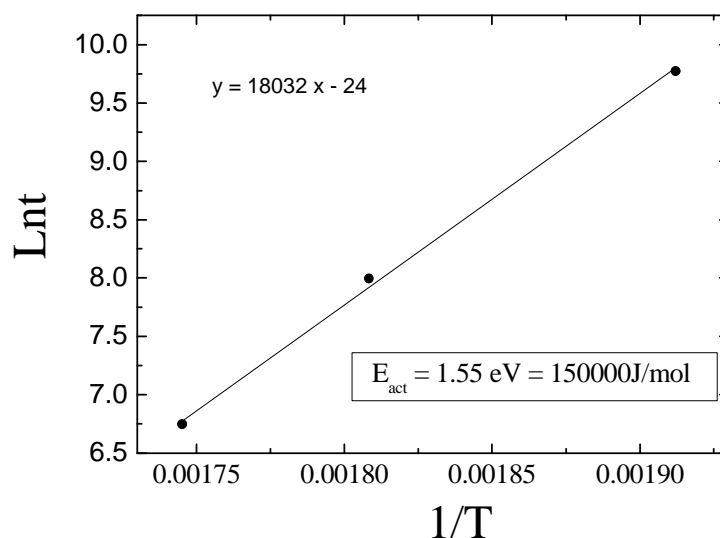


Figura 4.45: Ajuste lineal de Arrhenius, representa el $\ln(t)$ frente a $1/T$.

Con la ecuación que aparece en la figura, conociendo que la pendiente de la recta es igual a E_a/K_b conoceremos la energía de activación: **$E_a = 1.55 \text{ eV}$**

ii) Método Kissinger

El método Kissinger nos va a permitir determinar la energía de activación ligada a cada uno de los procesos exotérmicos que observamos mediante el DSC y que están ligados a procesos de orden.

Para aplicar este método se analiza el desplazamiento de los picos exotérmicos para diferentes velocidades de calentamiento: 5K/min, 10K/min, 20 K/min, 40 K/min. En la siguiente figura quedan reflejadas las gráficas obtenidas.

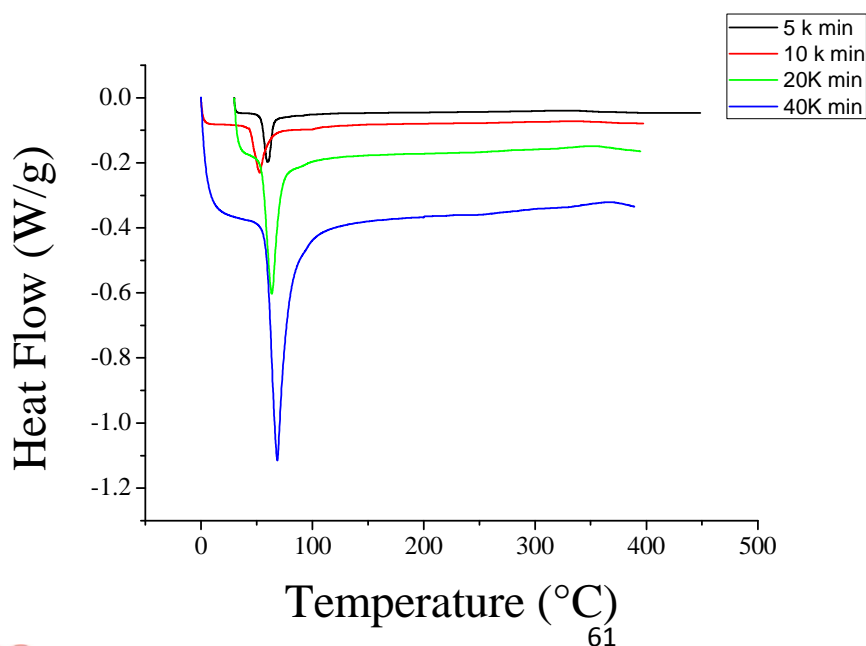


Figura 4.35: Representación de las cuatro rampas de calentamiento.

En las figuras anteriores observamos un pico exotérmico. Por ejemplo para el caso de una velocidad de calentamiento de 10 K/min (fig.4.5) observamos que un pico exotérmico se sitúa en 300°C aproximadamente.

A continuación se muestran la tabla número 4.9 en la que se detallan las temperaturas correspondientes al pico exotérmico para las diferentes velocidades de calentamiento.

Pico exotérmico

| Velocidad | Temperatura |
|-----------|-------------|
| K/min | K |
| 5 | 605 |
| 10 | 620 |
| 20 | 630 |
| 40 | 642 |

Tabla 4.9: Temperaturas para el pico exotérmico en función de las velocidades de calentamiento

Mediante el método Kissinger se quiere obtener la energía de activación ligada a cada uno de los procesos exotérmicos. Para calcular la energía de activación se usa la siguiente expresión:

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right) = - \frac{E_a}{k_B \cdot T_p} + B$$

Siendo:

ϕ : Velocidad de calentamiento (K/s)

T_p : Temperatura pico exotérmico (K)

E_a : Energía de activación.

k_B : La constante de Boltzman = $8,6173324 \times 10^{-5} (\text{eV} \cdot \text{K}^{-1})$

B: Valor constante

La figura 4.7 representa la variación del $\ln \left[\frac{\phi}{T_p^2} \right]$ respecto a $\frac{1}{T_p}$ del pico exotérmico. Mediante la ecuación 4.1 se ha realizado un ajuste lineal obteniéndose la línea de ajuste representada con color rojo.

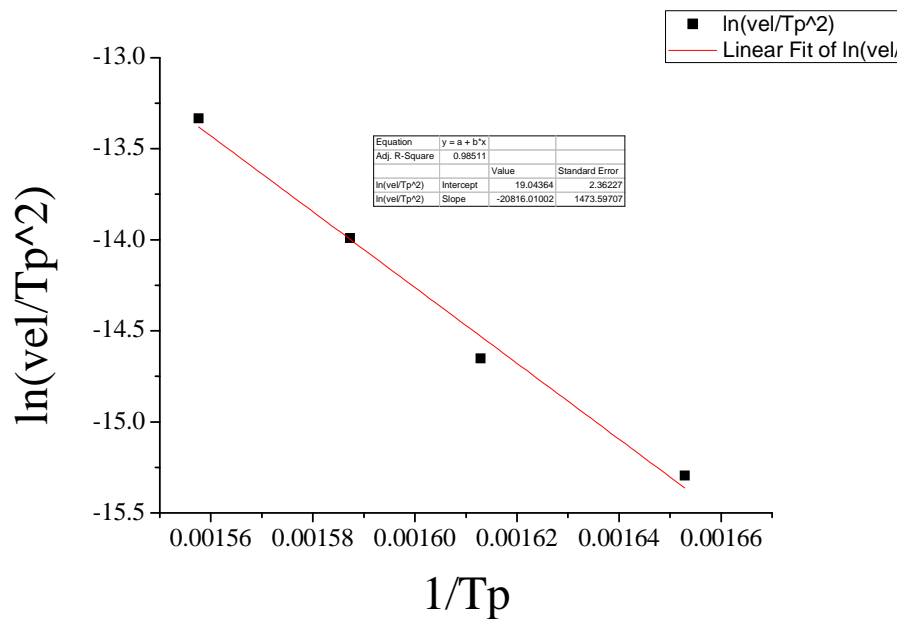


Figura 4.41: variación del $\ln\left[\frac{\dot{Q}}{T_p^2}\right]$ respecto a $\frac{1}{T_p}$ del pico exotérmico.

Los ajustes lineales realizados para los exotérmicos nos proporcionan los siguientes resultados:

Pico exotérmico

- $\frac{E_a}{k_B} = 20800 \pm 1400$
- $B = 19 \pm 2$

Una vez realizados los ajustes lineales y sustituyendo en la fórmula 4.1 obtenemos la energía de activación para cada pico exotérmico:

$$E_a = 1.7937 \text{ eV}$$

iii) Método de Johnson-Mel-Avrami

Una vez realizados los tres tratamientos isotermos y analizado como afectan los tratamientos en las propiedades de la transformación martensítica, se procede a obtener la energía de activación asociada a procesos de orden. Para ello se utiliza el método basado en la ecuación Johnson-Mehl-Avrami a través de esta fórmula:

$$y = (1 - e^{-kt^n}) \quad (4.2)$$

Dicha fórmula expresa la cinética de un proceso térmicamente activado a través de la evolución de la variable y , siendo dicha variable cualquier propiedad física que dependa del proceso térmicamente activado (fracción de fase precipitada, resistividad, temperatura, etc.). La forma de la cinética queda caracterizada por una constante de velocidad k y un exponente n .

La variable y está normalizada, $y=0$ para $t=0$ e $y=1$ para $t=\infty$. Así en nuestro caso y es:

$$y = \left| \frac{T(t) - T(t_i)}{T(t_f) - T(t_i)} \right| \quad (4.3)$$

Siendo:

$T(t_i)$: La temperatura correspondiente al instante inicial

$T(t_f)$: La temperatura correspondiente al instante final

Obtendremos la energía de activación mediante dos maneras distintas. Primero a partir de la variación de la temperatura de pico de transformación, y después estudiando la variación de la temperatura de Curie de nuestra aleación.

Comenzamos estudiando la variación de la temperatura de pico. Para cada una de las tres isotermas representaremos la normalización de la variación de la temperatura de pico respecto al tiempo de envejecimiento. A continuación se ha realizado un ajuste a la ecuación de Johnson-Mel-Avrami y obtenemos una recta que nos dará los valores de n y de k para cada isoterma. Más tarde representaremos los valores de k obtenidos frente a $1/T$. Se realizará un ajuste lineal de la dependencia y mediante la pendiente de dicha recta podremos calcular la energía de activación de nuestra aleación. Después realizaremos el mismo procedimiento con la temperatura de Curie.

- Empezamos representando la isoterma a 553K.

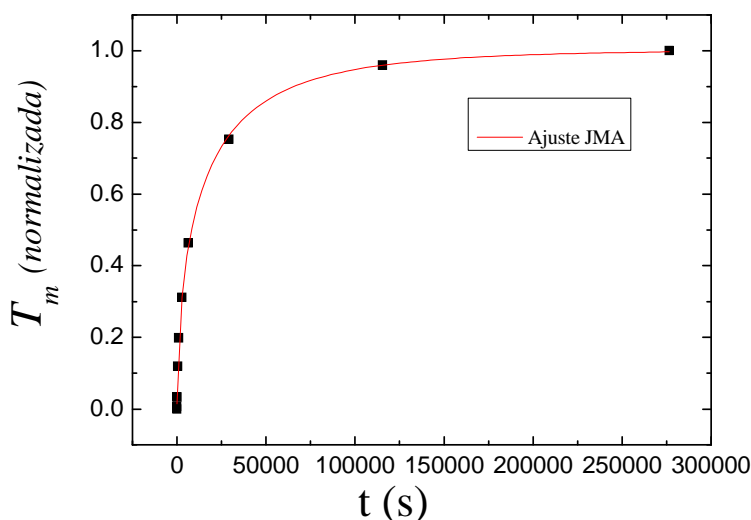


Figura 4.42: Temperatura de transformación normalizada en función del tiempo de envejecimiento a 553K, y curva obtenida mediante la ecuación de Johnson-Mel-Avrami en rojo.

A partir de esta gráfica hemos obtenido los siguientes valores que nos serán de gran utilidad para calcular la energía de activación:

| 553K | |
|------------------------|-------|
| k | n |
| 6.427×10^{-5} | 0.573 |

El valor de n está tabulado para procesos de ordenamiento atómico entre 0.5 y 1, y en nuestro caso se cumple.

Como hemos mencionado en apartados anteriores, las isothermas a 523K y 573K no han llegado a saturar del todo. Ya que se trata de la misma aleación y teóricamente debería saturar en las tres isothermas en el mismo punto, cogeremos el último punto de la isoterma a 553K como referencia de punto saturado para las otras dos isothermas.

- Estudiaremos ahora la isoterma a 523K.

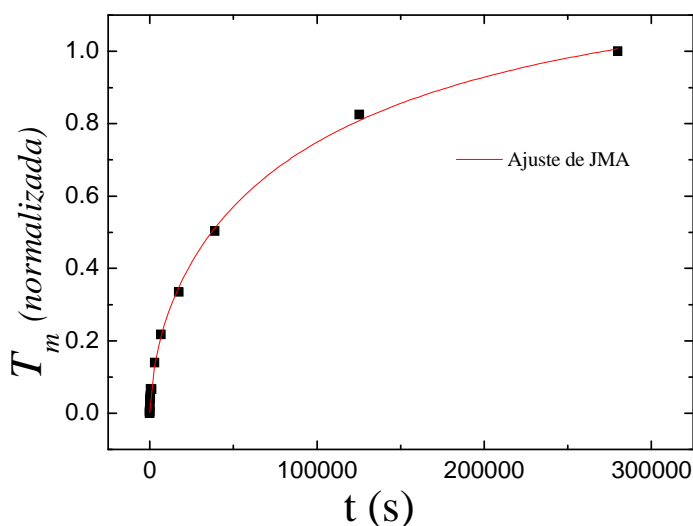


Figura 4.43: Temperatura de transformación normalizada en función del tiempo de envejecimiento a 523K, y curva obtenida mediante la ecuación de Johnson-Mel-Avrami en rojo.

Los datos obtenidos de la figura 4.43 son los siguientes:

| 523K | |
|-----------------------|-----------------------|
| k | n |
| 9.39×10^{-6} | 9.39×10^{-6} |

En este caso también se cumple la condición en n.

- Por último estudiaremos la isoterma a 573K.

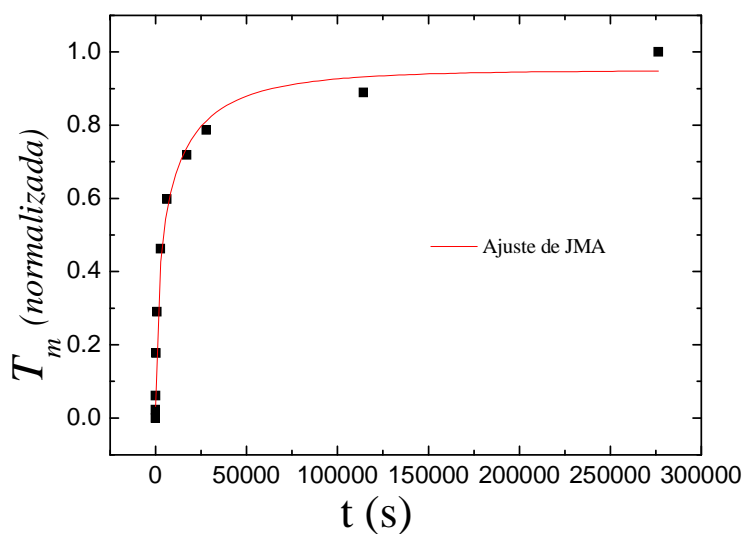


Figura 4.44: Temperatura de transformación normalizada en función del tiempo de envejecimiento a 573K, y curva obtenida mediante la ecuación de Johnson-Mel-Avrami en rojo.

Donde los datos obtenidos son los siguientes:

| 573K | |
|------------------------|--------|
| k | n |
| 1.294×10^{-4} | 0.5112 |

Para calcular la energía de activación representamos $\ln k$ obtenidas respecto de $1/T$. La pendiente de dicha recta nos permitirá calcular la energía de activación.

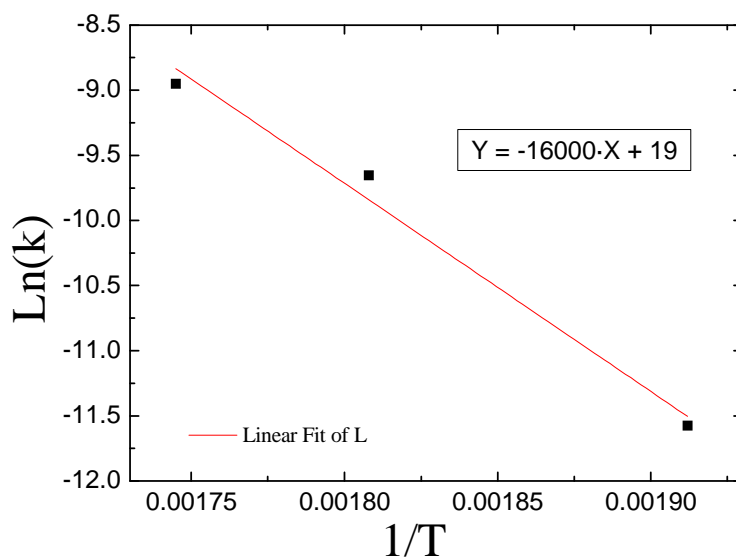


Figura 4.45: representación de \ln de k respecto de $1/T$

La pendiente de nuestra recta es 16000. Sabemos que E_a/K_b = pendiente de la recta, por lo tanto sabemos la energía de activación que obtenemos es **$E_a=1.377$ eV**

A continuación seguiremos el mismo procedimiento para la temperatura de Curie.

- Isoterma a 523K:

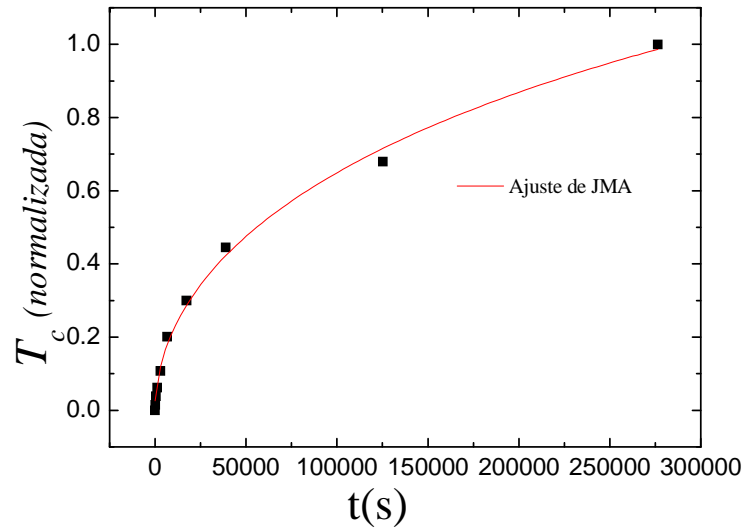


Figura 4.46: Temperatura de Curie normalizada en función del tiempo de envejecimiento a 523K, y curva obtenida mediante la ecuación de Johnson-Mel-Avrami en rojo.

| 523K | |
|-----------------------|----------|
| k | n |
| 1.37×10^{-6} | 0.524 |

-Isoterma a 553K:

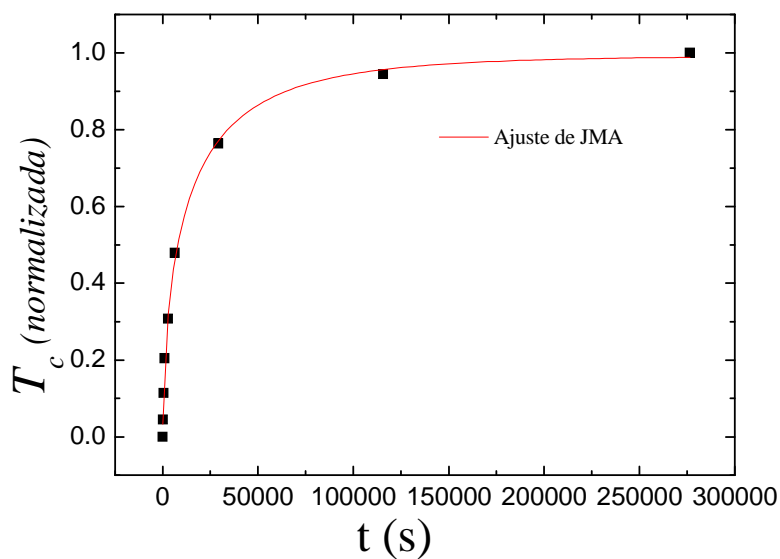


Figura 4.47: Temperatura de Curie normalizada en función del tiempo de envejecimiento a 553K, y curva obtenida mediante la ecuación de Johnson-Mel-Avrami en rojo.

Los datos obtenidos de la figura 4.47 son los siguientes:

| 553K | |
|------------------------|-------|
| k | n |
| 6.908×10^{-5} | 0.576 |

-Isoterma a 573K:

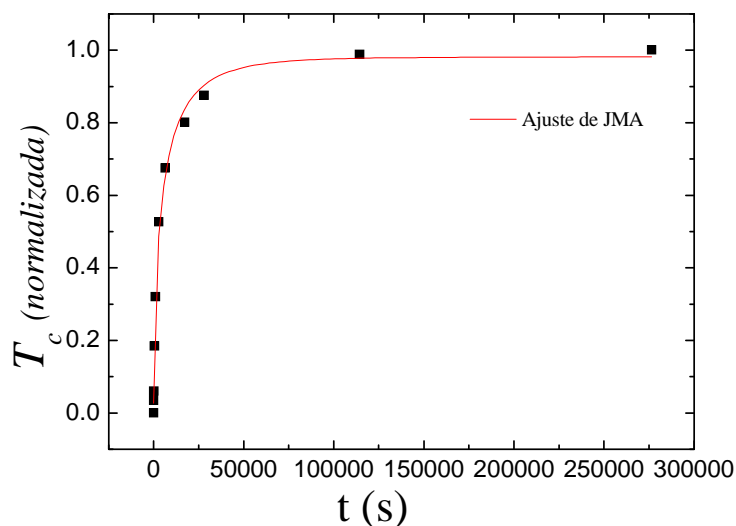


Figura 4.48: Temperatura de Curie normalizada en función del tiempo de envejecimiento a 573K, y curva obtenida mediante la ecuación de Johnson-Mel-Avrami en rojo.

Los datos calculados de la última figura son:

| 573K | |
|------------------------|-------|
| k | n |
| 1.838×10^{-4} | 0.567 |

Seguiremos el mismo procedimiento y representaremos \ln de k respecto de $1/T$ para así poder calcular la energía de activación de la aleación.

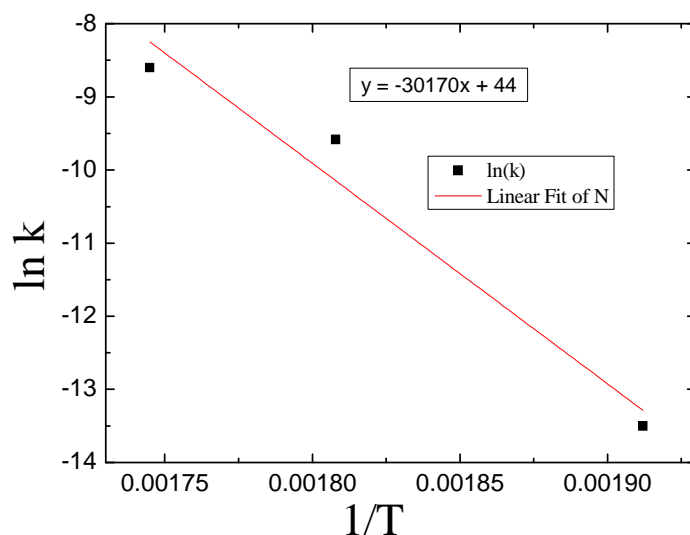


Figura 4.46: representación de \ln de k respecto de $1/T$

Por lo que nos saldría una energía de activación **$E_a=2.59 \text{ eV}$**

Se puede apreciar que este último resultado sale mayor que los anteriores, se puede deber a algún fallo en el proceso isoterma.

Resumen del estudio de la energía de activación

Podemos ver que el valor de la energía de activación varía según el método utilizado. Para obtener un valor aproximado del real calcularemos el promedio de los calculados mediante los distintos métodos.

| Método | Arrhenius | | Kissinger | Johnson-Mel-Avrami | |
|-------------------------|---------------|----------------|------------------|--------------------|----------------|
| Referencia | T_m | T_c | | T_m | T_c |
| E_a | 1.37eV | 1.55 eV | 1.7937 eV | 1.377 eV | 2.59 eV |

Por lo tanto el valor promedio será:

$$\mathbf{E_a=1.7\pm0.9 \text{ eV}}$$

El valor promedio obtenido es un valor parecido al obtenido en otros estudios de aleaciones parecidas, por lo que podemos decir que se aproxima al real. Este valor puede ser de gran utilidad para futuros estudios del material y aplicaciones industriales.

5.Conclusiones

ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Se han realizado análisis microestructurales para obtener la composición de la aleación. La composición obtenida es $\text{Ni}_{44.4}\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{14.2}\text{Co}_{4.7}$

Otro análisis microestructural, ha sido el realizado a través del microscopio óptico del laboratorio, con el fin de de visualizar la transformación martensítica entre las fases de austenita y martensita. Lamentablemente no se podían apreciar, por lo que no ha sido incluido en el proyecto.

INFLUENCIA DEL TEMPLADO

Se han realizado tratamientos isoterms a dos temperaturas para poder comparar los valores obtenidos en cada uno. Hemos elegido dos temperaturas en las que el orden atómico es distinto en nuestra aleación. En concreto, nos hemos interesado en la temperatura de transformación martensítica, T_p^d y en la temperatura de Curie. Se ha comprobado como a medida que la temperatura de templado aumenta, la T_p^d disminuye mientras que la T_c aumenta.

Se han comparado los resultados obtenidos para cada templado, obteniendo unos datos interesantes. Aunque para los dos templados los parámetros siguen una trayectoria similar, cabe destacar la diferencia de valores obtenidos, siendo la temperatura de pico mucho mayor en la muestra templada desde 1073K y teniendo también un rango mucho mayor de temperaturas. Ocurre lo mismo para la temperatura de Curie observándose una mayor variación en la primera, ya que varía casi 30K, mientras que en la muestra templada desde 773K apenas varía 7 K. Otro dato destacable es la diferencia en la variación de la entalpía y de la entropía entre los dos temples, siendo en la muestra templada desde 1073K mucho mayor y con mayor rango de temperaturas que en la segunda. Todo se debe a la diferencia en el orden atómico entre ambas, teniendo la muestra templada desde 1073K una estructura B2, mientras que la muestra templada desde 773K tiene una estructura L2₁.

Aparte de esto, se ha comprobado la existencia de un pico exotérmico en las muestras sometidas a tratamientos de templados. Este pico exotérmico está relacionado con el grado de orden atómico de la aleación y aparece en un rango de temperaturas de entre 310°C y 330°C. Se produce a temperaturas más bajas cuanto mayor es la temperatura de templado, debido a que las altas temperaturas de templado implican mayores defectos y por tanto se producirá mayor difusión atómica.

Por todo esto, se comprobará que a mayores temperaturas de envejecimiento mayor será la velocidad de ordenamiento (menos tiempo tardará en ordenarse) y la energía de activación necesaria será menor.

INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS ISOTERMICOS

En la realización de este proyecto se ha sometido a la muestra templada desde 1073K a diferentes tratamientos isoterms a 523K, 553K y 573K, y la muestra templada desde 773K también ha sido sometida a diferentes tratamientos a 543K, 563K y 573K. Dichas temperaturas han sido seleccionadas ya que se encuentran en justo antes del pico exotermico, con el fin de que sea menor el tiempo de saturación del material. A partir de estos tratamientos, se ha caracterizado la evolución de los parámetros característicos de la transformación martensítica (T_m , T_c , M_s , M_f , A_s , A_f y ΔH) en función del tiempo de envejecimiento a una temperatura constante. Observándose, como la T_c aumenta conforme aumenta el tiempo de envejecimiento al contrario que la ΔH y las temperaturas de pico de transformación directa e inversa.

Gracias a estos estudios se ha comprobado que una aleación templada desde alta temperatura, si se expone a temperaturas del rango de 523-573K, en menos de 72 horas puede sufrir un cambio brusco en los parámetros de la transformación. Por tanto puede ser útil a la hora de poner estas aleaciones en práctica, con un objetivo industrial.

CINÉTICAS DE ORDENAMIENTOS ATÓMICO

Al saber que el proceso de orden influía en los parámetros termodinámicos, se han calculado las energías de activación (E_a) de los procesos de ordenamiento en función de la temperatura de tratamiento isoterms. A la hora de determinar estas energías, se han llevado a cabo a través de la evolución tanto de T_m como de T_c , por métodos diferentes (Arrhenius, Kissinger y Johnson-Mel-Avrami) a partir de la variación de temperatura en función del tiempo de envejecimiento para distintos tratamientos térmicos isoterms.

Hemos podido observar que el resultado variaba dependiendo del método utilizado, por lo que hemos calculado un valor promedio, para tratar de aproximarnos al valor real.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Olander, Z. Kristall. 83 (1932) 145.
- [2] L. C. Chang, T. A. Read, Trans. AIME 191 (1951) 47
- [3] W.J. Buehler, F. E. Wang, Ocean. Eng. (1967) 105.
- [4] G Kurdjumov, Khandros, V. J. of Metal. 449 (1959) 7.
- [5] C. M. Wayman, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, ed. T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd. 1990.
- [6] K. Otsuka, C.M. Wayman, Shape Memory Materials, Ed. K. Otsuka y C. M. Wayman, Cambridge University Press 1999.
- [7] J. W. Christian, the theory of transformations in metals and alloys, 2nd ed. (Pergamon Press, Oxford, 1975)
- [8] A. L. Roytburd., Mater. Scie. Eng. A 127 (1990) 229
- [9] A. L. Roytburd, J. Phys. IV France C8 (1995) C8.
- [10] Z. Nishiyama, Martensitic Transformations, Ed. M. Fine, M. Meshi y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [11] C. M. Wayman, Introduction to crystallography of martensitic transformations. New York: MacMillan 1964.
- [12] M. Cohen, Proceedings of the international conference on martensitic transformations ICOMAT 1979; Massachusetts Institute of Technology (1979) 1.
- [13] M. Ahlers, Progress in Materials Science 30 (1986) 135.
- [14] C. M. Wayman, Physical Metallurgy, Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, Elsevier Science

publisher BV 1983.

[15] K. Bhattacharya, Microstructure of Martensite, Ed. A. P. Sutton, R. E. Rudd, Oxford

University Press 2003.

[16] A.L. Roytburd J. Phys. IV France 6 (2006) C1-11-C1-25.

[17] J.R. Patel, M. Cohen, Acta Metall. 1 (1953) 531.

[18] X. Zhou, W. Li, H. P. Kunkel, G. Willians, J. Phys.: Condens. Matter. 16 (2004) L39.

[19] J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, Phys. Rev. B 68 (2003) 094401.

[20] M. Pasquale, C.P. Sasso, L.H. Lewis, L. Giudici, T. Lograsso, D. Schlager, Phys. Rev. B 72 (2005) 94435.

[21] R.D. James, M. Wuttig, Philos Magazine A Vol 77 (1998), p.1273.

[22] T. Sakamoto, T. Fakuda, T. Kakeshita, T. Takuchi, K. Kishio, Sci. Tech. Adv. Mater. 5 (2004) 35.

[23] J. Webster. Heusler Alloys (2006)

[24] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 5(1903) 220.

[25] M. Elfazani, M. DeMarco, S. Jha, G.M. Julina, J.w. Blue, J. Appl. Phys. 52 (1981) 2043.

[26] F. A. Hames, J. Appl. Phys. 31 (1960) 370S.

- [27] J. Soltys, Acta Phys. Polonica A 46 (1974) 383.
- [28] RW. Overholser, M Wutting, DA. Neimann. Scripta Mater (1999) 40:1095.
- [29] VV Khovailo, Takagi T, Vasil'ev AN, Miki H, Matsumoto M, Kainuma R. Phys Stat Sol 2001(a):183 R1.
- [30] O Soderberg, Friman M, Sozinov A, Lanska M, Ge Y, Hamalainen M, et al. Z Metallkd (2004) 95:724.
- [31] DL Schlagel, Wu YL, Zhang W, Lograsso TA. J Alloys Comp (2000) 312:84.
- [32] Transiciones de fase en aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma en base Ni-Mn-Ga y Fe-Pd. Efectos estructurales y composicionales. Tesis doctoral Vicente Sánchez-Alarcos, 2008.